УДК 530.1 (075.8)
С 34
ББК 22.2

Сивухин Д. В. **Общий курс физики:** Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. II. **Термодинамика и молекулярная физика.** — 5-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 544 с. — ISBN 5-9221-0601-5.

Второй том курса физики, широко известного у нас в стране и за рубежом. Книга написана на основе лекций, которые в течение ряда лет читались автором студентам Московского физико-технического института. Основное внимание уделено выяснению физического смысла и содержания основных законов и понятий термодинамики и молекулярной физики, установлению границ применимости этих законов, развитию у студентов навыков физического мышления и умения ставить и решать конкретные задачи.

Четвертое издание второго тома вышло в 1990 г.

Для студентов физических и математических факультетов университетов, физико-технических и инженерно-физических институтов, а также вузов, где физика является основной дисциплиной.

ISBN 5-9221-0601-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию 7

Введение

Глава I. **Температура**

1. Температура и термодинамическое равновесие 13
2. Термоскоп и температурные точки 17
3. Эмпирические температурные шкалы 19
4. Идеально-газовая шкала температур 21
5. Виды термометров 26
6. Международная практическая температурная шкала 31
7. Законы идеальных газов 33
8. Уравнение состояния и его следствия для бесконечно малых процессов 35
9. Макроскопические параметры 38

Глава II. **Первое начало термодинамики**

10. Введение 43
11. Квазистатические процессы 44
12. Макроскопическая работа 45
13. Первое начало термодинамики для системы в адиабатической оболочке 49
14. Внутренняя энергия 52
15. Количество теплоты. Математическая формулировка первого начала термодинамики 57
16. Когда можно пользоваться представлением о количестве теплоты, содержащемся в теле 60
17. Закон Гесса 64
18. Теплоемкость 65
19. Внутренняя энергия идеального газа. Закон Джоуля 67
20. Уравнение Роберта Майера 71
21. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона 73
22. Определение C_P/C_V методом Клемана и Дезорма 76
23. Скорость звука в газах 77
24. Замечания относительно экспериментальных методов определения C_P и C_V для газов 79
25. Уравнение Бернулли 80
26. Скорость истечения газа из отверстия 83

Глава III. **Второе начало термодинамики**

27. Общие замечания о первом и втором началах термодинамики . . 85
28. Различные формулировки основного постулата, выражающего второе начало термодинамики 86
29. Обратимые и необратимые процессы 91
30. Цикл Карно и теорема Карно 94
31. Термодинамическая шкала температур 96

32. Тождественность термодинамической шкалы температур со шкалой идеально-газового термометра 101
33. Приведение шкалы газового термометра к термодинамической шкале 102
34. Примеры на применение теоремы Карно 104
35. Разность между теплоемкостями C_P и C_V 108
36. Принципиальный способ градуировки термометра в термодинамической шкале 110
37. Неравенство Клаузиуса (для частного случая) 111
38. Неравенство Клаузиуса в общем виде 115
39. Принцип динамического отопления 120
40. Равенство Клаузиуса. Энтропия 122
41. Закон возрастания энтропии 127
42. Обобщение понятия энтропии на неравновесные состояния 129
43. Возрастание энтропии при диффузии газов. Парадокс Гиббса . . 133
44. Различные понимания второго начала термодинамики 135
45. Термодинамические функции 136
46. Термодинамическая теория эффекта Джоуля–Томсона 140
47. Общие замечания о методе термодинамических функций. Примеры 144
48. Максимальная работа и свободная энергия 147
49. Электродвижущая сила гальванического элемента 149
50. Общие критерии термодинамической устойчивости 152
51. Принцип Ле-Шателье–Брауна и устойчивость термодинамического равновесия 153

Глава IV. **Теплопроводность**

52. Уравнение теплопроводности 162
53. Простейшие стационарные задачи на теплопроводность 167
54. Нестационарные задачи. Теорема единственности 169
55. Принцип суперпозиции температур. Температурные волны 174
56. Задача об остывании полупространства 178
57. Внешняя теплопередача 180

Глава V. **Простейшие вопросы молекулярно-кинетической теории вещества**

58. Введение 183
59. Давление газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории 186
60. Скорости теплового движения газовых молекул 191
61. Давление фотонного газа 193
62. Молекулярно-кинетический смысл температуры. Равномерное распределение кинетической энергии теплового движения по поступательным степеням свободы 194
63. Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы 199
64. Броуновское движение 206
65. Вращательное броуновское движение 211
66. Классическая теория теплоемкости идеальных газов 212
67. Адиабатическое нагревание и охлаждение газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории 216

68. Классическая теория теплоемкости твердых тел (кристаллов) . . 220
69. Недостаточность классической теории теплоемкостей. Понятие о квантовой теории (качественное рассмотрение) 221

Глава VI. **Статистические распределения**
70. Элементарные сведения из теории вероятностей 228
71. Распределение скоростей молекулы газа. Постановка задачи . . . 239
72. Закон распределения скоростей Максвелла 245
73. Распределение молекул по абсолютным значениям скоростей. Средние скорости молекул 250
74. Другое доказательство закона распределения скоростей Максвелла. Принцип детального равновесия 253
75. Среднее число молекул, сталкивающихся со стенкой сосуда 259
76. Опытная проверка закона распределения скоростей Максвелла . 265
77. Закон распределения Больцмана 268
78. Работы Перрена по определению постоянной Авогадро 275
79. Распределение Больцмана и атмосферы планет 278
80. Энтропия и вероятность 285
81. Флуктуации 292
82. Метод наиболее вероятного распределения в статистике Больцмана 299
83. Статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна 306
84. Теорема Нернста 313
85. Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна 317

Глава VII. **Явления переноса в газах**
86. Средняя длина свободного пробега 322
87. Эффективное сечение 328
88. Ослабление пучка молекул в газе 332
89. Вязкость и теплопроводность газов 334
90. Самодиффузия в газах 343
91. Связь диффузии с подвижностью частицы 345
92. Концентрационная диффузия в газах 346
93. Броуновское движение как процесс диффузии 348
94. Термическая диффузия в газах 350
95. Явления в разреженных газах 352
96. Молекулярное течение ультраразреженного газа через прямолинейную трубу 359

Глава VIII. **Реальные газы**
97. Молекулярные силы и отступления от законов идеальных газов 366
98. Уравнение Ван-дер-Ваальса 369
99. Другой метод введения поправки на силы притяжения между молекулами. Уравнение Дитеричи 374
100. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса 377
101. Изотермы реального газа. Правило Максвелла. Непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества 381
102. Свойства вещества в критическом состоянии. Определение критических параметров 387

103. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса 393
104. Эффект Джоуля–Томсона для газа Ван-дер-Ваальса 395
105. Методы получения низких температур и сжижения газов 401

Глава IX. **Поверхностное натяжение**
106. Поверхностное натяжение и некоторые явления, с ним связанные 407
107. Термодинамика поверхностного натяжения 413
108. Краевые углы. Смачивание и несмачивание 416
109. Разность давлений по разные стороны изогнутой поверхности жидкости. Формула Лапласа 419
110. Капиллярно-гравитационные волны малой амплитуды 430

Глава X. **Фазовые равновесия и фазовые превращения**
111. Фазы и фазовые превращения 434
112. Условие равновесия фаз химически однородного вещества 437
113. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Испарение и конденсация. Плавление и кристаллизация 440
114. Зависимость давления насыщенного пара от температуры 445
115. Теплоемкость насыщенного пара 449
116. Тройные точки. Диаграммы состояния 452
117. Кипение и перегревание жидкости 455
118. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости 458
119. Метастабильные состояния 462
120. Фазовые превращения второго рода 466
121. Конвективная устойчивость жидкостей и газов 470

Глава XI. **Растворы**
122. Общие сведения 476
123. Растворимость тел 477
124. Осмос и осмотическое давление 482
125. Закон Рауля 485
126. Повышение точки кипения и понижение точки замерзания раствора 486
127. Правило фаз 489
128. Диаграммы состояния бинарных смесей 492

Глава XII. **Симметрия и строение кристаллов**
129. Симметрия тел 498
130. Кристаллические решетки 502
131. Кристаллические системы 507
132. Пространственные группы и кристаллические классы кристаллов 512
133. Миллеровские индексы и индексы направлений 516
134. Решетки химических элементов и соединений 519
135. Дефекты в кристаллах 523

Именной указатель 529
Предметный указатель 531

Приложение

Предисловие к первому изданию

Второй том предлагаемого учебника курса физики, так же как и первый, написан на основе лекций, читавшихся автором на протяжении многих лет (начиная с весеннего семестра 1957 г.) для студентов первого курса Московского физико-технического института. Поэтому все сказанное в предисловии к первому тому относится и ко второму. По сравненению с лекционным курсом книга, естественно, охватывает более широкий круг вопросов. При выборе материала и способа изложения автор стремился к тому, чтобы все изложенное не выходило за пределы того, что способен усвоить студент первого курса. Однако автор надеется, что его книга может оказаться полезной и для студентов более старших курсов, а также для всех лиц, изучающих и преподающих физику. Некоторые вопросы молекулярной физики, в особенности относящиеся к физике твердого тела, не включены в книгу, так как студенты первого курса еще не подготовлены для их изучения. Эти вопросы предполагается изложить в последующих томах курса.

При выборе вопросов автор не стремился к энциклопедичности изложения. Цель обучения физике заключается не в том, чтобы дать обучающемуся «все», а в том, чтобы научить его главному — умению самостоятельно ставить и решать физические вопросы. В соответствии с этим разбор каждого вопроса, включенного в курс, ведется подробно, чтобы все принципиальное и существенное не прошло мимо внимания изучающего.

Лекционные демонстрации по термодинамике и молекулярной физике осуществлялись лекционными ассистентами Л. Д. Кудряшевой, В. А. Кузнецовой, М. И. Маклаковым и Г. Н. Фрейбергом. Идеи многих задач, включенных в курс, принадлежат преподавателям физики Московского физико-технического института. Перечислить их всех затруднительно.

Второй том этого курса издавался на ротапринте Московского физико-технического института в двух частях в 1972–1973 гг. Организация ротапринтного издания является заслугой Н. И. Петеримовой. По сравнению с ротапринтным изданием настоящее издания несколько исправлено и дополнено главами о растворах, симметрии и строении кристаллов.

Рукопись второго тома была частично просмотрена академиками В. Л. Гинзбургом и М. А. Леонтовичем, профессорами Э. И. Рашбой и Ю. И. Шиманским и доцентом И. Ф. Классен. Профессор И. А. Яковлев взял на себя труд рецензирования рукописи. Рукопись подверглась также внимательному рецензированию на кафедре экспериментальной физики Киевского государственного университета, возглавляемой профессором И. С. Горбанем. Всем этим лицам, а также профессорам А. З. Голику и А. М. Федорченко, с которыми консультировался И. С. Горбань при рецензировании рукописи, автор выражает глубокую благодарность. Их критические замечания немало способствовали улучшению рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

1. *Термодинамика* и *молекулярная физика*, которым посвящен настоящий том нашего курса, изучают один и тот же круг явлений, а именно *макроскопические* процессы в телах, т. е. такие явления, которые связаны с колоссальным количеством содержащихся в телах атомов и молекул. Но эти разделы физики, взаимно дополняя друг друга, отличаются различным подходом к изучаемым явлениям.

Термодинамика, или общая теория теплоты, является *аксиоматической* наукой. Она не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Ее выводы основаны на общих *принципах* или *началах*, являющихся обобщением опытных фактов. Она рассматривает теплоту как род какого-то внутреннего движения, но не пытается конкретизировать, что это за движение.

Молекулярная физика, напротив, исходит из представления об *атомно-молекулярном* строении вещества и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул. Молекулярная физика в широком смысле слова изучает не только макроскопические явления. Она рассматривает также свойства и строение отдельных молекул и атомов. Но эти вопросы мы здесь затрагивать не будем. Они будут рассмотрены в другом разделе, а именно в атомной физике. Молекулярную физику часто называют также *молекулярно-кинетической теорией* строения вещества.

В XIX веке, когда существование атомов и молекул ставилось под сомнение, гипотетические методы молекулярно-кинетической теории не находили сочувствия среди тех физиков, которые отрицательно относились ко всяким гипотезам и основанным на них теоретическим построениям. В этих условиях строгое разграничение между термодинамикой и молекулярно-кинетической теорией было оправдано; надо было отделить достоверные факты от гипотез, хотя бы и в высшей степени правдоподобных. Но XX век принес окончательные неопровержимые доказательства реальности атомов и молекул. Молекулярно-кинетическая теория в основном утратила гипотетический характер, который был присущ ей в начальный период своего развития. Гипотетический элемент в молекулярно-кинетической теории сохранился лишь постольку, поскольку ей приходится пользоваться упрощенными идеализированными молекулярными моделями, которые не полностью, а лишь частично передают свойства реальных тел. Применять такие модели необходимо либо из-за недостаточности наших знаний молекулярной структуры тел, либо для схематизации и упрощения явлений, без которых теоретическое изучение их было бы вообще невозможно. Поэтому отпала необходимость в том резком разграничении между термодинамикой и молекулярно-кинетической теорией, которое так строго проводилось на ранней стадии развития этих разделов физики. Наш курс мы начнем с аксиоматической термодинамики, но

при ее изложении с самого начала будем привлекать и молекулярные представления.

Термодинамика является одной из важнейших частей физики. Ее выводы достоверны в той же мере, в какой достоверны аксиомы, на которых она построена. Эти выводы используются во всех разделах макроскопической физики: гидродинамике, теории упругости, аэродинамике, учении об электрических и магнитных явлениях, оптике и пр. Пограничные дисциплины — физическая химия и химическая физика — в значительной своей части занимаются приложениями термодинамики к химическим явлениям.

2. Термодинамика возникла в первой половине XIX века как теоретическая основа начавшей развиваться в то время теплотехники. Ее первоначальная задача сводилась к изучению закономерностей превращения теплоты в механическую работу в тепловых двигателях и исследованию условий, при которых такое превращение является наиболее оптимальным. Именно такую цель преследовал французский инженер и физик Сади Карно (1796–1832) в сочинении «О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (1824 г.), в котором впервые были заложены начатки термодинамики, хотя и сохранились старые ошибочные воззрения на теплоту как на какое-то невесомое вещество «теплород», которое не может быть ни создано, ни уничтожено. В дальнейшем термодинамика далеко вышла за пределы указанной технической задачи. Центр тяжести переместился в сторону изучения физических вопросов. Основным содержанием современной *физической термодинамики* является изучение закономерностей *тепловой формы движения материи* и связанных с ней физических явлений. Приложения к тепловым двигателям, холодильным установкам и прочим вопросам теплотехники выделились в самостоятельный раздел, называемый *технической термодинамикой*. В нашем курсе вопросы технической термодинамики практически будут привлекаться лишь для иллюстрации общих физических законов.

3. Тепловая форма движения материи — это *хаотическое движение* атомов и молекул макроскопических тел. Ее специфичность связана с необычной колоссальностью чисел молекул и атомов во всяком макроскопическом теле. Так, в одном кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях содержится около $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул. При тепловом движении молекулы сталкиваются между собой и со стенками сосуда, в который заключена система. Столкновения сопровождаются резкими изменениями модуля и направления скоростей молекул. В результате в системе возникает вполне беспорядочное движение, в котором с равными вероятностями представлены все направления скоростей молекул, а сами скорости меняются в широких пределах от очень малых до очень больших значений.

Чтобы получить предварительное представление о характере движения молекул газа, приведем некоторые результаты кинетической теории газов.

Средняя скорость теплового движения газовых молекул весьма велика. Для молекул воздуха она составляет при комнатной температуре почти 500 м/с, возрастая с повышением температуры. Столкновения между молекулами газа происходят чрезвычайно часто. Например, молекула воздуха при нормальной плотности успевает в среднем пройти всего около 10^{-5} см от одного столкновения до следующего. Зная среднюю скорость молекулы, нетрудно подсчитать, что при нормальных температуре и плотности молекула воздуха за одну секунду испытывает до 5 миллиардов столкновений, причем число столкновений возрастает с увеличением температуры и плотности газа. Еще чаще сталкиваются молекулы внутри жидкостей, так как они распределены в пространстве значительно более тесно, чем молекулы газа. Помимо поступательного движения совершаются беспорядочные вращения молекул, а также внутренние колебания атомов, из которых они состоят. Все это создает картину чрезвычайно хаотического состояния, в котором находится совокупность громадного числа молекул газов, а также жидких и твердых тел. Такова природа теплоты с точки зрения молекулярно-кинетической теории строения вещества.

О тепловом движении можно говорить только в тех случаях, когда рассматриваемая физическая система является *макроскопической*. Не имеет смысла говорить о тепловом движении, когда система состоит из одного или небольшого числа атомов.

4. Термодинамика, как правило, изучает только *термодинамически равновесные состояния* тел и *медленные процессы*, которые могут рассматриваться как практически равновесные состояния, непрерывно следующий друг за другом [1]. (Понятие термодинамического равновесия дается в § 1.) Она изучает также *общие закономерности перехода* систем в состояния термодинамического равновесия. Круг задач молекулярно-кинетической теории значительно шире. Она изучает не только термодинамически равновесные состояния тел, но и *процессы в телах*, идущие с *конечными скоростями*. Та часть молекулярно-кинетической теории, которая изучает свойства вещества в состоянии равновесия, называется *статической термодинамикой*, или *статической механикой*. Та же часть, в которой изучаются процессы в телах, идущие с конечными скоростями, называется *физической кинетикой*. Аксиоматическая термодинамика называется также *феноменологической*, или *формальной*. Достоинством термодинамики является то, что ее выводы характеризуются большой общностью, так как они обычно получаются без использования упрощенных моделей, без чего не может обойтись молекулярно-кинетическая теория. Однако последняя, по крайней мере в принципе, позволяет решать и такие вопросы, теоретическое рассмотрение которых невозможно методами одной только аксиоматической термодинамики. Сюда относятся, например, выводы

[1] В начале 30-х годов возникла и стала развиваться *термодинамика неравновесных процессов*. Однако этот раздел физики мы здесь рассматривать не будем.

термического и калорического уравнений состояния вещества. Знание таких уравнений необходимо, чтобы придать общим выводам термодинамики законченный конкретный характер. Аксиоматическая термодинамика заимствует эти уравнения из опыта. Кроме того, опыты, поставленные в связи с различными проблемами молекулярной физики, показали, что принципы аксиоматической термодинамики не в такой степени незыблемы и универсальны, как считали ее основоположники. Как и для большинства законов физики область их применимости ограничена. Так, аксиоматическая термодинамика оставляет в стороне самопроизвольные нарушения состояний термодинамического равновесия, или *флуктуации*, которые проявляются тем отчетливее, чем меньше размеры системы. Статическая термодинамика охватывает и этот круг явлений, устанавливая тем самым границы применимости формальной термодинамики.

5. Мы изучаем молекулярную физику после классической механики. В этом заключается известная научно-педагогическая трудность. Молекулярная физика должна основываться на законах, которым подчиняются атомы и молекулы. Это законы *квантовой механики*, которые будут изучаться нами позднее. Без знания этих законов полное и строгое изложение современной молекулярной физики невозможно. Тем не менее, мы излагаем молекулярную физику после классической механики, и вот почему. Широкий круг макроскопических явлений обусловлен не столько деталями строения атомов и характером управляющих ими законов, сколько *необычайно большим числом* самих атомов в макроскопических системах. При изучении такого рода явлений знание квантовой механики не всегда обязательно. Правда, молекулярная физика, построенная на основе классической механики объясняет не весь диапазон экспериментальных фактов. Квантовая природа атомов и молекул рано или поздно даст о себе знать, например, в вопросах о теплоемкости тел или в явлениях вблизи абсолютного нуля температуры. Но в этих случаях, по крайней мере для понимания самого основного и существенного, достаточной небольших предварительных сведений из квантовой физики, которые можно сообщить в ходе изложения. Систематическое же изложение квантовой механики, хотя бы и в элементарной форме, непосредственно после классической механики педагогически не оправдано. Начинающий должен ознакомиться с широким кругом экспериментальных фактов, которые одни только могут по-настоящему убедить его в недостаточности классических и необходимости введения квантовых представлений.

6. Изложения феноменологической термодинамики необходимо предпослать следующее замечание. Физики XVIII и отчасти первой половины XIX века рассматривали теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Оно не может быть ни создано, ни уничтожено. Это гипотетическое вещество называлось *теплородом*. Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение — уменьшением содержащегося внутри них теплорода. Теория теплорода несостоятельна. Она не может объяснить простейшие явления, например

нагревание тел при трении. Нет необходимости рассматривать эту теорию. Мы упомянули о ней только потому, что терминология, употребляющаяся в учении о теплоте, исторически сложилась под влиянием теории теплорода. Основным понятием теории теплорода было *количество теплоты*. С точки зрения этой теории оно само собой было понятно и не нуждалось в определении. Этим понятием пользуются и теперь, хотя оно неудачно, так как с ним ассоциируется неправильное представление о физической природе теплоты. Терминология всегда более живуча, чем физические представления, сменяющие друг друга. Физикам сплошь и рядом приходится пользоваться не вполне рациональной исторически сложившейся терминологией. Особо большой беды в этом нет, если только каждый термин понимать в смысле данного ему точного определения и не связывать с ним никаких представлений, которые не вытекают из этого определения. В учении о теплоте нет ничего более опасного, чем отнести количество теплоты к числу первоначальных понятий, не требующих определения. Термином «количество теплоты» можно пользоваться только при условии, что ему дано ясное и четкое определение, никак не связанное с представлениями теории теплорода. То же относится к таким понятиям, как *теплоемкость*, *скрытая теплота* и пр., которые наука получила в наследство также от теории теплорода.

Глава I
ТЕМПЕРАТУРА

§ 1. Температура и термодинамическое равновесие

1. Понятие *температуры* вводится для характеристики различной *степени нагретости тел*. Представление о температуре, как и представление о силе, вошло в науку через посредство наших чувственных восприятий. Наши ощущения позволяют различать качественные градации нагретости: *теплый*, *холодный*, *горячий* и пр. Однако количественная мера степени нагретости, пригодная для науки, не может быть установлена с помощью чувственных восприятий. Ощущения субъективны. В зависимости от состояния руки одно и то же тело на ощупь может казаться либо теплым, либо холодным. Погрузим, например, одну руку в горячую, а другую в холодную воду и подержим их в течение некоторого времени. Затем обе руки опустим в воду с комнатной температурой. Тогда первая рука почувствует холод, а вторая тепло. Все испытывали неприятное ощущение холода при медленном вхождении в холодную воду во время купания, быстро исчезающее и сменяющееся чувством бодрости и удовольствия после того, как в результате полного погружения в воду тело купающегося немного охладится. Чувственная оценка температуры сильно зависит от *теплопроводности* тела. Например, при оценке на ощупь металлические предметы в комнате кажутся холоднее деревянных. Если же их нагреть до одной и той же температуры, превышающей температуру руки, то соотношение будет обратным. Чувственная оценка температуры применима только в весьма узком температурном интервале. Она не годится в случае очень горячих и очень холодных тел. Ничего хорошего не получится при попытке определить на ощупь степень нагретости расплавленного железа или жидкого воздуха.

2. В основу количественного определения температуры и построения точной температурной шкалы должны быть положены объективные физические явления и факты, свободные от субъективизма чувственных восприятий. К понятию температуры можно подходить с различных точек зрения. В феноменологическом учении о теплоте температура вводится через понятие *теплового*, или *термического*, *равновесия*. Более общим является понятие *термодинамического равновесия*. Как то, так и другое понятия трудно поддаются логическому определению. К ним приходят в результате рассмотрения конкретных примеров и последующего обобщения.

Если два тела, температуры которых при оценке с помощью наших органов чувств сильно отличаются друг от друга (например, раскаленный металл и холодную воду), привести в соприкосновение друг с

другом, то опыт показывает, что одно тело будет нагреваться, а другое охлаждаться, пока в системе не прекратятся всякие макроскопические изменения. (Мы предполагаем, что соприкасающиеся тела химически не реагируют друг с другом.) Тогда, применяя терминологию, заимствованную из механики, говорят, что эти два тела находятся в *термодинамическом равновесии* друг с другом и имеют *одинаковые температуры*. Термодинамическое равновесие, как показывает опыт, в конце концов наступает не только в случае соприкосновения двух, но и в случае соприкосновения скольких угодно тел. Если соприкасающиеся тела химически реагируют друг с другом, то в результате химических реакций может происходить дополнительное нагревание или охлаждение. Но после прекращения химических реакций в конце концов устанавливается термодинамическое равновесие, при котором никаких макроскопических процессов уже не происходит.

3. Отмеченные факты допускают обобщение. Назовем *изолированной*, или *замкнутой*, *системой* систему тел, которые не могут обмениваться энергией с окружающими телами. Такая система есть идеализация и в действительности точно никогда не реализуется. Даже в тех случаях, когда вблизи соприкасающихся тел никаких других тел не имеется, тела все же не образуют замкнутую систему, так как они непрерывно испускают лучистую энергию и поглощают излучение, исходящее от других удаленных тел. Однако искусственными приемами можно создать такие условия, когда обмен энергий системы с другими телами станет пренебрежимо малым. Этого можно достигнуть путем заключения системы в твердую *теплонепроводящую*, или *адиабатическую*, оболочку, т. е. такую оболочку, что состояние системы, помещенной внутри нее, не меняется при нагревании или охлаждении тел, находящихся вне оболочки (подробнее см. § 13). Адиабатическая оболочка является физической абстракцией. Таких оболочек в действительности не существует, но можно создать оболочки, по своим свойствам приближающиеся к адиабатическим. Наиболее совершенными адиабатическими оболочками в современной физике и технике являются стенки *сосудов Дьюара*, или *термосов*. Это стеклянные или металлические баллоны с двойными стенками, между которыми создан высокий вакуум. Они хорошо предохраняют помещаемые в них тела от теплового воздействия внешних тел. Идеализируя подобные приборы, мы приходим в пределе к представлению об идеальной адиабатической оболочке. Тело, заключенное в адиабатическую оболочку с твердыми неподвижными стенками, при условии, что внешние силовые поля поддерживаются постоянными, полностью защищено от внешних воздействий, т. е. является изолированной системой.

Обобщение, о котором говорилось выше, заключается в следующем. *Каково бы ни было начальное состояние тел изолированной системы, в ней в конце концов установится термодинамическое равновесие, в котором прекратятся все макроскопические процессы.* Это положение играет важную роль в термодинамике и принимается в ней за постулат, иногда называемый *общим началом термодинамики*.

4. Приведем еще несколько примеров на установление термодинамического равновесия. Допустим, что жесткая теплонепроводящая оболочка разделена также теплонепроводящей перегородкой на две части. В одной из частей находится жидкость, в другой создан вакуум. Быстро удалим перегородку. Жидкость закипит. В пространстве, ограниченном оболочкой, возникает сложное движение жидкости и ее пара. Но в конце концов оно, а также дальнейшее преобразование жидкости прекратятся. Получится либо только один пар (если жидкости вначале было мало), либо система, состоящая из жидкости и насыщенного пара. В обоих случаях конечное состояние термодинамически равновесно. Это не есть состояние абсолютного покоя, в котором прекращаются все без исключения процессы. Рассматриваемое с молекулярной точки зрения, оно характеризуется непрерывным и интенсивным обменом молекулами между жидкостью и паром. Это значит, что непрерывно идет процесс преобразования жидкости и обратный ему процесс конденсации пара в жидкость. Однако в состоянии термодинамического равновесия эти два процесса как бы компенсируют друг друга: среднее число испаряющихся молекул равно среднему числу молекул, возвращающихся обратно из пара в жидкость. Термодинамическое равновесие, таким образом, может быть охарактеризовано как *динамическое равновесие*, когда весьма интенсивно идут процессы молекулярного масштаба, но все макроскопические процессы прекращаются. Это относится ко всякому термодинамическому равновесию, рассмотренному в приведенном примере.

Если в стакан с водой бросить кусок сахара, то начальное состояние системы будет термодинамически неравновесным — сахар начнет растворяться в жидкости. Однако по прошествии некоторого времени, когда процесс растворения прекратится, возникнет термодинамически равновесное состояние, в котором получится либо однородный раствор, либо неоднородная система, состоящая из куска сахара и окружающего его насыщенного раствора. В последнем случае динамический характер равновесного состояния проявляется в том, что процесс растворения сахара, если его рассматривать с молекулярной точки зрения, никогда не прекращается. Однако в состоянии равновесия он компенсируется обратным процессом кристаллизации сахара из раствора.

5. Самопроизвольный процесс перехода системы в состояние термодинамического равновесия называется *релаксацией*, а время, затрачиваемое на такой переход, — *временем релаксации*. Время релаксации относится к числу нечетко определенных понятий. При его измерении никогда не дожидаются момента, когда наступает полное динамическое равновесие. Вместо этого измеряют время, по истечении которого система переходит в такое неравновесное состояние, которое с требуемой точностью может быть принято за равновесное. Это время и принимают за время релаксации. Таким образом, во всех случаях речь идет не о точном определении времени релаксации, а о его приближенных оценках.

6. Термодинамическое равновесие предполагает, что тела, приводимые в контакт, находятся также в *механическом* и *химическом* равновесии друг с другом. Это означает, в частности, что давления в обоих телах одни и те же и тела при контакте химически не реагируют между собой. Если это не так, то тела можно отделить одно от другого абсолютно жесткой теплопроводящей оболочкой, химически не реагирующей ни с одним из рассматриваемых тел. Примером теплопроводящей оболочки может служить тонкая фольга из химически нейтрального металла. Такая оболочка, ввиду ее тонкости, не влияет существенно на физическое состояние тел. Однако она не препятствует обмену энергиями между контактирующими телами. Поэтому при контакте тел через разделяющую их абсолютно жесткую теплопроводящую перегородку в конце концов должно наступить равновесие, при котором обмен энергией между телами прекращается. При этом в отсутствие перегородки механического и химического равновесия между телами может и не быть. В этом случае говорят, что тела находятся в *тепловом*, или *термическом*, *равновесии* между собой, или имеют *одинаковые температуры*.

Таким образом, по определению, два тела находятся в тепловом равновесии друг с другом, или имеют одинаковые температуры, если при приведении их в тепловой контакт через разделяющую абсолютно жесткую теплопроводящую оболочку равновесие не нарушается. (Оболочка не нужна, если тела находятся в механическом и химическом равновесии друг с другом.) Если же теплового равновесия при контакте не получается и для его достижения требуется время, то говорят, что температуры тел до контакта были разные. Это определение освобождает понятие температуры от субъективизма, свойственного температуре, вводимой с помощью наших ощущений. Подчеркнем, что температура относится к величинам, которые зависят только от *внутреннего состояния тела*.

Во всем дальнейшем подразумевается, что приводимые в контакт тела, если они химически реагируют друг с другом, заключены в тонкие теплопроводящие оболочки, препятствующие этим химическим реакциям.

7. Температура есть одна из *макроскопических характеристик* внутреннего состояния тел. Это понятие не имеет смысла для систем, состоящих из одного или небольшого числа атомов и молекул. Хотя оно строго применимо только для систем, находящихся в термодинамическом равновесии, однако им постоянно пользуются также и в тех случаях, когда полного термодинамического равновесия еще нет. Говорят, например, о неравномерно нагретых телах, разные точки которых имеют разные температуры. Это возможно потому, что время релаксации уменьшается с уменьшение размеров системы. Мысленно разобьем неравновесную систему на достаточно малые макроскопические части. Ввиду малости времени релаксации таких частей каждая из них быстро придет практически в состояние термодинамического

равновесия. Это значит, что если такую малую часть мгновенно заключить в твердую адиабатическую оболочку, то ее состояние практически окажется равновесным и не будет меняться с течением времени. Поэтому и можно говорить о температурах таких малых частей. Система в целом при этом не находится в термодинамическом равновесии — происходит медленный процесс выравнивая температур ее различных частей. Но могут быть и такие сильно неравновесные состояния, что разделение системы на малые макроскопические части, практически являющиеся равновесными, невозможно. К таким состояниям понятие температуры неприменимо.

§ 2. Термоскоп и температурные точки

1. Для суждения об одинаковости или различии температур двух тел A и B нет необходимости обязательно приводить их в тепловой контакт друг с другом. Можно воспользоваться для этой цели третьим телом C, приводимым последовательно в контакт с телами A и B. Этот способ имеет то преимущество, что он позволяет сравнивать температуры и в том случае, когда тела A и B реагируют друг с другом химически, не используя при этом теплопроводящих перегородок. В основе его лежит следующий опытный факт.

Если тело C находится в тепловом равновесии с телами A и B, то тела A и B, приведенные в контакт друг с другом, также будут находиться в тепловом равновесии. Иными словами, если температура C равна температурам тел A и B, то тела A и B имеют одну и ту же температуру, равную по определению температуре тела C.

Допустим теперь, что тело C настолько мало, что при приведении в контакт с телами A и B оно не меняет заметно температуры этих тел, хотя изменения температуры самого тела C и могут быть значительными. Такое тело C может служить «пробным телом», с помощью которого можно констатировать одинаковость или различие температур тел A и B. Приведем тело C в контакт с телом A и подождем, пока не наступит тепловое равновесие между ними. Тело C примет температуру тела A, тогда как температура последнего практически остается неизменной. Затем приведем тело C в контакт с телом B. Если окажется, что при этом температура тела C не изменилась, то тела A и B имеют одну и ту же температуру; в противном случае их температуры разные.

Достаточно малое тело C, служащее для констатации одинаковости или различия температур двух или нескольких тел, называется *термоскопом*. Малость тела C существенна. В противном случае термоскоп заметно искажал бы температуру испытываемого тела.

2. О постоянстве или изменении температуры термоскопа можно судить по изменению различных величин, характеризующих его физические свойства. Опыт показывает, что практически все физические свойства тел изменяются с изменением температуры. Так, при

нагревании большинство тел расширяется, т. е. увеличивается их объем. Электрическое сопротивление металлов возрастает с повышением температуры, а полупроводников — убывает. Если две проволоки из разнородных металлов спаять своими концами и включить гальванометр, как показано на рис. 1, то прибор не обнаружит электрического тока, если все места соединений разнородных металлов имеют одну и ту же температуру. Если же нагреть или охладить один спай, то в цепи возникнет электрический ток, называемый *термоэлектрическим током*. Совокупность разнородных проволок, спаянных, как указано выше, составляет так называемую *термоэлектрическую пару* или, короче, *термопару*.

Все подобные явления могут быть использованы для построения термоскопа. Примером может служить воздушный термоскоп, представленный на рис. 2 в двух различных вариантах. При соприкосновении шарика термоскопа с исследуемым телом меняется объем содержащегося внутри него воздуха. Изменение объема воздуха констатируется с помощью жидкостного манометра или по перемещению столбика жидкости в трубке, соединенной с шариком.

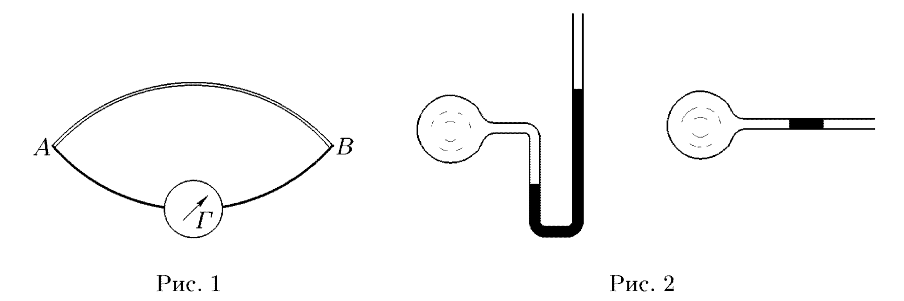


Рис. 1 Рис. 2

3. С помощью термоскопа можно установить ряд постоянных *температурных точек*, т. е. неизменных, хорошо воспроизводимых температур. Они используются при построении *температурных шкал*. Отметим наиболее важные из таких точек.

Если твердое тело и жидкость, состоящие из одного и того же вещества, находятся в контакте, то, в зависимости от температуры, твердое тело будет плавиться или, наоборот, жидкость затвердевать. При этом предполагается, что давление в системе поддерживается постоянным. Лишь при вполне определенной температуре, как показывает опыт, оба процесса — плавление и затвердевание — взаимно компенсируют друг друга. В этом случае массы жидкой и твердой фаз остаются неизменными. Тогда говорят, что жидкость и твердое тело находятся или сосуществуют в *фазовом равновесии*. Температура, при которой твердая и жидкая фазы одного и того же вещества сосуществуют в фазовом равновесии при нормальном атмосферном давлении (101325 Па), называется *нормальной точкой плавления* (НТП) рассматриваемого вещества.

Аналогичные определения вводятся для процессов *кипения* и *возгонки* (возгонкой называется превращение твердой фазы непосредственно в газообразную, минуя промежуточную — жидкую — фазу). Температура, при которой жидкость сосуществует в фазовом равновесии со своим паром при нормальном атмосферном давлении, называется *нормальной точкой кипения* (НТК). Аналогично определяется *нормальная точка возгонки* (НТВ). Примером вещества, которое при нормальном давлении не плавится, а возгоняется, может служить твердая углекислота (см. § 104, п. 4).

Наконец, могут сосуществовать в фазовом равновесии три фазы одного и того же вещества — твердая, жидкая и газообразная. Однако для этого требуется не только вполне определенная температура, но и вполне определенное давление. Для воды, например, давление должно составлять 4,58 мм рт. ст. (611 Па). Температура, при которой сосуществуют в фазовом равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы одного и того же вещества, называется *тройной точкой* (ТТ) этого вещества.

§ 3. Эмпирические температурные шкалы

1. Мы описали лишь способ, позволяющий убедиться в равенстве или различии температур двух тел. Но мы еще не определили температуру *количественно*. Решение этого вопроса сводится к установлению *температурной шкалы*, т. е. к принятию системы правил, с помощью которых каждая температура может быть охарактеризована определенным числом. Пока мы не располагаем количественным определением температуры, в выборе этих правил имеется широкий произвол. Необходимо только, чтобы соответствие между температурами и числами было взаимно однозначным.

Температурная шкала может быть установлена с помощью любого термоскопа. Проградуированный по определенному правилу термоскоп превращается в *термометр*, т. е. прибор, предназначенный для измерения температур. Важными требованиями, предъявляемыми к термометру, являются его *чувствительность*, *точность измерений* и их *воспроизводимость*. Другим полезным свойством термометра является *быстрота перехода* его в состояние теплового равновесия с телом, температура которого подлежит измерению.

Основной частью большинства термометров является *термометрическое тело*, приводимое в тепловой контакт с телом, температуру которого надо измерить. Физическая величина, служащая индикатором температуры, называется *термометрической величиной*. Так, в жидкостных термометрах термометрическим телом служит жидкость (например, ртуть) в резервуаре термометра, а термической величиной — ее объем. В термометрах сопротивления термометрическими телами являются металлические проволоки или полупроводники, термометрическими величинами — их электрические сопротивления. В

термопарных термометрах термометрическим телом является термопара, термометрической величиной — электродвижущая сила, возникающая при наличии разности температур между спаями термопары.

2. Возьмем произвольный термометр и обозначим буквой a термометрическую величину (объем жидкости, электрическое сопротивление, электродвижущую силу и т. п.). При нагревании величина a должна меняться *монотонно*. Иначе между a и температурой T не будет взаимно однозначного соответствия. Так, объем определенной массы воды не годится в качестве термометрической величины, так как при нагревании он проходит через минимум (около 4 °C). По самому смыслу величины a между ней и температурой T имеется функциональная связь:

$$T = f(a).$$

Однако вид функции $f(a)$ определить нельзя, пока не выбрана та или иная температурная шкала. Более того, само введение температурной шкалы принципиально сводится к выбору определенной функции $f(a)$. Надо условиться в качестве $f(a)$ взять какую-либо произвольную *монотонную функцию* величины a. Таким образом, с помощью одного и того же термометра можно построить бесконечное множество температурных шкал, отличающихся друг от друга выбором функции $f(a)$. Заранее нет никаких принципиальных соображений, за исключением требований простоты, которые заставили бы предпочесть какую-либо одну из этих шкал другим. Простейший способ выбора функции состоит в том, чтобы в качестве $f(a)$ взять *линейную однородную функцию*, т. е. положить

$$T = Aa. \tag{3.1}$$

Постоянную A можно выбрать произвольно. Выбором этой постоянной однозначно определится и единица температуры — *градус*. Однако в действительности поступают иначе. А именно, постоянную A вычисляют, приписывая какой-либо температурной точке определенную температуру или двум температурным точкам — определенную разность температур. Такие температурные точки называются *реперными*. До 1954 г. температурная шкала строилась по *двум реперным точкам* — нормальной точке кипения воды $T_{\text{к}}$ и нормальной точке плавления льда $T_{\text{пл}}$. (Под последней понимают равновесную температуру чистого льда и насыщенной воздухом воды.) Принималось, по определению, что разность температур этих точек $T_{\text{к}} - T_{\text{пл}}$ равна 100°. После этого постоянная A вычислялась по очевидной формуле

$$A = \frac{T_{\text{к}} - T_{\text{пл}}}{a_{\text{к}} - a_{\text{пл}}} = \frac{100}{a_{\text{к}} - a_{\text{пл}}}, \tag{3.2}$$

где $a_{\text{к}}$ и $a_{\text{пл}}$ — значения термометрической величины a в соответствующих реперных точках.

Экспериментальные исследования показали, однако, что тройная точка воды $T_{\text{тр}}$ обладает лучшей воспроизводимостью, чем нормальные точки плавления льда и кипения воды. Поэтому было принято

международное соглашение строить температурную шкалу по *одной реперной точке* — тройной точке воды. В так называемой *абсолютной термодинамической шкале температур*, или *шкале Кельвина*, принимается по определению, что температура этой точки равна точно 273,16 К. Постоянная A при таком построении температурной шкалы должна вычисляться по формуле

$$A = \frac{T_{\text{тр}}}{a_{\text{тр}}} = \frac{273{,}16}{a_{\text{тр}}}. \tag{3.3}$$

Такой выбор числового значения температуры тройной точки воды сделан для того, чтобы промежуток между нормальными точками плавления льда и кипения воды с максимально возможной точностью составлял 100 К, если пользоваться газовым термометром с идеальным газом. Тем самым устанавливается преемственность шкалы Кельвина с ранее применявшейся шкалой с двумя реперными точками. Измерения показали, что температуры нормальных точек плавления льда и кипения воды в описанной шкале равны приближенно 273,15 и 373,15 К соответственно.

3. Описанный способ построения температурной шкалы, равно как и значение температуры T, зависят от того, какая величина a принята в качестве индикатора температуры. Температура T, отсчитываемая по какому-либо термометру, называется *эмпирической температурой*, а соответствующая шкала температур — *эмпирической температурной шкалой*. Таким образом, в зависимости от выбора термометрической величины a, можно осуществить бесконечное множество эмпирических температурных шкал. Они будут совпадать между собой, вообще говоря, только в основных реперных точках, принятых при построении температурной шкалы (т. е. в тройной точке воды, когда шкала строится по одной реперной точке, или в нормальных точках плавления льда и кипения воды, если шкала строится по двум реперным точкам). Во всех остальных точках, как правило, шкалы совпадать не будут. Это означает, что различные термометры, например ртутный и спиртовой или термометры сопротивления с железной и медной проволокой, при измерении температуры одного и того же тела будут давать, как правило, разные показатели. Для устранения возникшей неоднозначности можно было бы условно принять какой-либо определенный термометр за основной и по нему градуировать все остальные термометры. Но какой термометр следует принять за основной?

§ 4. Идеально-газовая шкала температур

1. При предварительном решении поставленного вопроса можно воспользоваться тем обстоятельством, что разреженные газы, достаточно близкие по свойствам к так называемым *идеальным газам* (см. § 7), с большой точностью подчиняются закону Бойля–Мариотта: *произведение объема V данной массы газа на его давление P зависит*

только от температуры. Это произведение можно принять за термометрическую величину a, а самый газ — за термометрическое тело. Таким путем приходят к идеально-газовой шкале температур. Идеально-газовая температура — это температура, отсчитываемая по газовому термометру, наполненному сильно разреженным газом. Температуру по идеально-газовой шкале будем обозначать большой буквой T. При этом формула (3.1) переходит в формулу

$$PV = CT, \tag{4.1}$$

где C — постоянная, зависящая только от массы и химической природы газа.

Преимущество идеально-газовой шкалы температур перед всеми прочими эмпирическими температурными шкалами состоит в том, что, как показывает опыт, температура T, определенная по формуле (4.1), очень слабо зависит от химической природа газа, которым наполнен резервуар газового термометра. Показания различных газовых термометров при измерении температуры одного и того же тела очень мало отличаются друг от друга. Поэтому, впредь до более совершенного определения (см. § 31), мы будем понимать под температурой T величину, измеряемую с помощью идеально-газового термометра.

Практически газовый термометр можно реализовать двумя способами. В одном способе объем газа V поддерживается постоянным, индикатором температуры служит давление P. Во втором способе поддерживается постоянное давление газа, измерение температуры сводится к измерению объема V. Принципиально оба способа равноправны. Но первый способ более удобен, а поэтому он и применяется на практике.

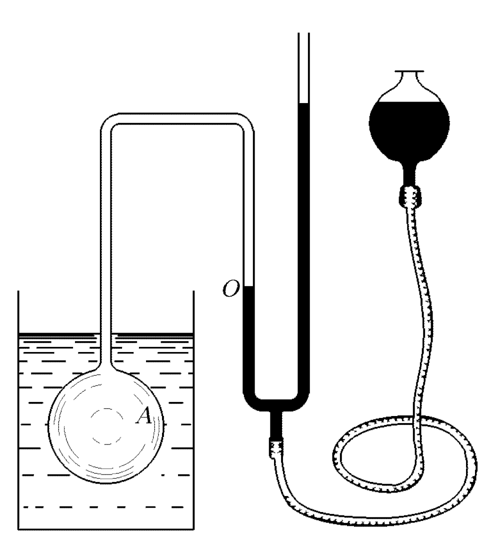


Рис. 3

2. Принцип устройства газового термометра можно понять из схематического рис. 3. Уровень ртути в левом колене манометра при измерениях доводится до постоянной отметки O, чтобы обеспечить постоянство объема газа в баллоне A. В действительности газовый термометр представляет собой весьма сложное устройство, а измерение температуры с помощью этого термометра — нелегкую экспериментальную процедуру, требующую большой тщательности. Не останавливаясь на этих вопросах, ограничимся общим замечанием, что

газовый термометр представляет собой стеклянный, кварцевый или металлический баллон неизменного объема, заполненный реальным газом и соединенный с манометром при помощи капилляра. В качестве термометрического газа раньше употреблялся водород. В настоящее время применяются гелий и азот (последний в области высоких температур, где гелий не годится, так как он проходит сквозь стенки баллона). Давление газа измеряется манометром, находящимся при стандартной температуре. По давлению газа вычисляется измеряемая температура с учетом поправок на изменение объема баллона, неидеальность газа и пр.

3. При $T = 0$ уравнение (4.1) дает $PV = 0$. На этом основании заключают, что при такой температуре $P = 0$, так как объем V в нуль обращаться не может. Далее, говорят, что это есть наиболее низкая из всех возможных температур, называемая *абсолютным нулем температуры*. Хотя это заключение и правильно, однако приведенная аргументация основана на экстраполяции и не имеет доказательной силы. По мере приближения к абсолютному нулю наблюдаются все более и более заметные отступления от законов идеальных газов. Все газы начинают конденсировать еще до достижения абсолютного нуля. Строгое доказательство существования абсолютного нуля температуры основано на *втором начале термодинамики* (см. § 31).

Классическая физика полагала, что при абсолютном нуле атомно-молекулярное движение прекращается. В действительности это не так. Предположение о полном покое атомов и молекул противоречит *принципу неопределенности Гейзенберга*. При абсолютном нуле остается еще весьма интенсивное движение частиц, из которых состоит тело. Ему соответствует минимальная энергия, которая от тела уже не может быть отнята (если остаются постоянными объем и прочие внешние параметры, определяющие состояние тела). Но это движение уже не является тепловым. Соответствующая ему энергия называется *нулевой энергией*. Наличием нулевой энергии объясняются многие явления. Так, при температуре, близкой к абсолютному нулю, энергия жидкого гелия столь велика (в три раза больше, чем теплота испарения), что кристалл гелия, находящийся под давлением собственных насыщенных паров, становится нестабильным и переходит в жидкое состояние. Затвердевание гелия возможно лишь при повышенном давлении. Под влиянием давления атомы гелия сближаются, и силы молекулярного притяжения возрастают. Это обстоятельство и делает возможным переход гелия в твердое состояние.

Абсолютный нуль может быть определен как такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией. Абсолютный нуль является самой низкой и «холодной» из всех температур. Температура, отсчитываемая от абсолютного нуля, называется *абсолютной температурой*. Сначала единица температуры в идеально-газовой абсолютной шкале называлась *градусом Кельвина* в честь английского

физика лорда Кельвина (1824–1907), предложившего термодинамическую шкалу температур, тождественную с идеально-газовой шкалой. Затем такую единицу стали называть просто *кельвин* (сокращенно К). Эта единица однозначно определяется требованием, чтобы температура тройной точки воды была равна 273,16 К.

4. Мы еще не дали точных определений понятиям «более холодный» и «более горячий». Полагаться на чувственные восприятия, приводящие к такого рода представлениям, нельзя по причинам, о которых было сказано выше. Точное определение использует понятие энергии. Тело A называется *более горячим*, или *более нагретым*, чем тело B, если при приведении этих тел в тепловой контакт энергия переходит от тела A к телу B; тело же B в этом случае называется *более холодным*, или *менее нагретым*.

5. Поскольку обе величины P и V для идеальных газов не могут быть отрицательными, абсолютная температура T, определяемая соотношением (4.1), может быть либо только положительной, либо только отрицательной. Первый случай реализуется, когда в качестве постоянной C взята положительная величина, второй — эта постоянная отрицательна. Так как условились температуру тройной точки воды считать положительной, то при таком соглашении второй случай отпадает. (Можно было бы поступать наоборот, тогда все абсолютные температуры были бы отрицательными.) Таким образом, абсолютная температура, определенная с помощью идеально-газового термометра, может быть *только положительной*. Более нагретым телам соответствуют более высокие, а менее нагретым — более низкие температуры.

6. Существование абсолютного нуля, как температуры, ниже которой тело охладить нельзя, конечно, не зависит ни от каких определений. Однако то обстоятельство, что такой температуре приписывается значение нуль градусов, является всего лишь произвольным соглашением. Можно было бы температуру определить так, что абсолютному нулю соответствовало любое, наперед выбранное число градусов. Действительно, температурой можно было бы назвать не обязательно величину T, определяемую соотношением (4.1), а любую функцию этой величины. Например, за температуру можно было бы принять логарифм T. Тогда температура абсолютного нуля выражалась бы числом $-\infty$, а температурная шкала заполняла бы весь бесконечный интервал от $-\infty$ до $+\infty$. Однако нет оснований отступать от традиционного определения.

7. Наряду с абсолютной температурной шкалой в физике употребляется также *шкала Цельсия* (1701–1744), строящаяся известным способом по двум основным реперным точкам — нормальной точке плавления льда и нормальной точке кипения воды. Шкала Цельсия отличается от абсолютной шкалы положением нуля. Если t — температура в градусах Цельсия, а T — абсолютная температура в кельвинах, то приближенно

$$t = T - 273{,}15\,^\circ\mathrm{C}. \tag{4.2}$$

Пользуясь этим выражением, уравнение (4.1), выражающее закон Бойля–Мариотта, можно записать в виде

$$PV = P_0V_0(1 + \alpha t), \tag{4.3}$$

где P_0 и V_0 — давление и объем газа при температуре $t = 0\,^\circ\mathrm{C}$, а α — постоянный коэффициент, числовое значение которого приближенно равно

$$\alpha = \frac{1}{273{,}15}\ \mathrm{K}^{-1}.$$

Этому коэффициенту можно дать двоякое физическое толкование. Если давление газа поддерживать постоянным, то формула (4.3) переходит в $V = V_0(1 + \alpha t)$ и показывает, что α есть *температурный коэффициент объемного расширения газа.* Наоборот, если поддерживать постоянным объем газа, то $P = P_0(1 + \beta t)$. Отсюда видно, что β есть приращение давления газа $P - P_0$, отнесенное к единице приращения температуры $t - t_0$, когда в качестве исходной взята температура $t_0 = 0\,^\circ\mathrm{C}$. Так определяемая величина называется *температурным коэффициентом давления газа.* Мы видим, что для идеальных газов коэффициент объемного расширения и термический коэффициент давления совпадают.

Формулы (4.3) и (4.1), устанавливающие линейную связь между произведением PV и температурой, не выражают какого-либо физического закона, а являются лишь следствиями выбранного способа построения температурной шкалы. Объективный физический закон состоит в том, что для всех идеальных газов коэффициент α один и тот же. Этот закон называется *законом Гей-Люссака* (1778–1850). Наличием такого закона, как уже отмечалось выше, и объясняется предпочтение, отдаваемое идеально-газовой шкале температур перед всеми прочими эмпирическими температурными шкалами.

8. Идеально-газовая шкала температур все же может быть признана вполне удовлетворительной. Идеальных газов в строгом смысле слова не существует. В поведении реальных газов наблюдаются отступления от законов Бойля–Мариотта и Гей-Люссака, и притом не одинаковые для различных газов. Поэтому газовые термометры, наполненные различными газами, дают хотя и близкие, но все же не вполне совпадающие показания. Правда, расхождения между ними стремятся к нулю по мере увеличения степени разрежения газов. Однако это имеет место не для всех температур. При температурах порядка тысячи и нескольких тысяч градусов многоатомные газы начинают диссоциировать, т. е. их молекулы распадаются на атомы. При еще более высоких температурах атомы ионизуются, т. е. распадаются на электроны и положительно заряженные ионы. Благодаря этому газы перестают подчиняться закону Бойля–Мариотта, даже если их степень разрежения сколь угодно велика. Это показывает, что газовый термометр не пригоден для установления температурной шкалы в области очень высоких температур. Газовые термометры не пригодны и для измерения очень низких температур — при понижении температуры

все реальные газы в конце концов конденсируются. Самая низкая температура, которая может быть измерена с помощью газового термометра, составляет примерно 1 К при условии, что термометр наполнен гелием при низком давлении.

Рациональная температурная шкала не должна зависеть от индивидуальных свойств термометрического вещества. Она должна строиться так, чтобы в принципе можно было измерять любые температуры, как бы высоки или низки они ни были. Этим требованиям удовлетворяет *абсолютная термодинамическая шкала температур*, построенная на основе *второго начала термодинамики*. Ее называют также *шкалой Кельвина*. Кельвин впервые предложил эту шкалу в 1848 г. С ней мы подробно познакомимся в § 31.

Абсолютная термодинамическая шкала является *основной температурной шкалой* в физике. Там, где пригоден газовый термометр, эта шкала практически не отличается от идеально-газовой шкалы температур. Поэтому в интервале от 4 до 1338 К (точка затвердевания золота) абсолютная термодинамическая шкала практически осуществляется с помощью газового термометра.

ЗАДАЧА

Газовый термометр постоянного объема наполнен неидеальным газом, уравнение состояния которого имеет вид $P + \pi(V) = \varphi(V)T$, где $\pi(V)$ и $\varphi(V)$ — произвольные функции объема, а T — температура по шкале идеально-газового термометра. Термометр градуируется обычным способом по двум реперным точкам. Доказать, что его показания будут совпадать с показаниями такого же термометра, наполненного идеальным газом, если только температуры реперных точек в обоих случаях выбраны одинаковыми.

§ 5. Виды термометров

1. Среди различных термометров вне конкуренции по чувствительности, точности измерений и воспроизводимости стоит *газовый термометр*, в котором индикатором температуры является *давление газа* при постоянном объеме резервуара термометра. Шкала газового термометра почти точно совпадает с абсолютной термодинамической шкалой Кельвина, что является большим достоинством термометра. Однако устройство газового термометра и работа с ним довольно сложны — термометры имеют большие размеры, громоздки и медленно приходят в состояние теплового равновесия. По этим причинам для технических целей газовые термометры применяются редко. Они довольно редко используются и в физических исследованиях, где с их помощью иногда измеряются низкие температуры. Основное назначение газовых термометров состоит в том, что по ним градуируются другие термометры. В этой связи газовые термометры называются *первичными*, а градуированные по ним термометры, применяющиеся при практических измерениях — *вторичными*. Не каждый вторичный

термометр должен градуироваться непременно по газовому термометру. Газовые термометры используются для градуировки главным образом в бюро стандартов, метрологических институтах и в некоторых исследовательских лабораториях. Обычно же для градуировки термометров применяются достаточно точные вторичные термометры, уже проградуированные по газовому.

Из вторичных термометров наибольшее значение имеют *жидкостные* (главным образом ртутные) *термометры*, *термометры сопротивления* и *термоэлементы*.

2. Устройство жидкостных термометров общеизвестно, и нет необходимости подробно останавливаться на этом вопросе. Жидкостные термометры не отличаются большой точностью. По этой и ряду других причин они не всегда пригодны для физических исследований. Область их применения ограничена со стороны низких температур свойствами жидкостей, а со стороны высоких температур — свойствами стекла: при понижении температуры все используемые жидкости замерзают, при высоких температурах стекло размягчается. Все же жидкостные термометры могут применяться в довольно широкой области температур — примерно от -200 до $+600\,^\circ$C. Наиболее употребительными жидкостями, применяемыми в жидкостных термометрах, являются: 1) пентан (от -200 до $+20\,^\circ$C); 2) этиловый спирт (от -110 до $+50\,^\circ$C); 3) толуол (от -70 до $+100\,^\circ$C); 4) ртуть (от $-38{,}86$ до $600\,^\circ$C). Самыми распространенными являются ртутные термометры. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении равна $357\,^\circ$C. При повышении давления она увеличивается (при давлении в 4 атм до $450\,^\circ$C, а при давлении в 30 атм — до $500\,^\circ$C). Поэтому для измерения температур выше $357\,^\circ$C необходимо, чтобы ртуть в капилляре термометра находилась под давлением выше атмосферного. С этой целью капилляр заполняют газом. Давление газа может доходить до 70 атм. Чтобы выдержать такое давление, стенки капилляра должны быть толстыми. Шкала наносится на стенках самого капилляра путем травления. Другие жидкости, применяемые в термометрах, отличаются от ртути прежде всего тем, что они смачивают стенки капилляра. В таких термометрах для предотвращения разрыва столбика жидкости капилляр должен наполняться газом всегда, а не только для измерения высоких температур.

3. *В термометрах сопротивления* термометрическим телом является проволока обычно из чистого металла, а иногда сплава; термометрической величиной служит ее *электрическое сопротивление*. Электрическое сопротивление металлов возрастает с повышением температуры. Отношение увеличения сопротивления при нагревании на один градус к сопротивлению при $0\,^\circ$C называется *температурным коэффициентом сопротивления*. Для большинства чистых металлов (вблизи комнатной температуры) этот коэффициент равен примерно 0,4 %. Линейная зависимость сопротивления металлов от температуры соблюдается только приближенно. Отступления от нее особенно отчетливо проявляются при низких температурах. Поэтому термометры

сопротивления имеют нелинейную шкалу и нуждаются в градуировке по газовому термометру.

Наиболее употребительными металлами для термометров сопротивления являются чистые платина и медь. *Платиновый термометр* применяется в интервале температур примерно от 10 до 1100 °C, *медный* — от температур жидкого водорода приблизительно до 120 °C. Точность термометров сопротивления в различных температурных интервалах разная. Для платинового термометра (в интервале температур от 20 до 70 K) она составляет около 0,01 K, а при измерении малых разностей температур — 0,001 K. Точность измерения температур медным термометром примерно на порядок меньше. В термометрах сопротивления применяются и другие материалы, например никель (ниже точки Кюри, т. е. 358 °C), а также сплав железа с никелем (около 70 % никеля и 30 % железа) — ниже 0 °C до 600 °C. Для измерения низких температур (от 3,4 до 273 K) может использоваться термометр сопротивления из чистого индия.

Конструкция термометра сопротивления может быть весьма разнообразной в зависимости от его предназначения. Платиновый термометр обычно изготовляется из тонкой платиновой проволоки (диаметром 0,05–0,1 мм с сопротивлением при комнатной температуре 10–100 Ом), закрепляемой на изоляционном каркасе из слюды (в технических термометрах), фарфора или кварца. Концы проволоки соединяются медными проводами с измерительной схемой сопротивления, например с мостиком Уитстона (1802–1875).

4. Особым видом термометров сопротивления являются *полупроводниковые термометры*, называемые также *термосопротивлениями*, или *термисторами*. В них термометрическим телом служит полупроводник, например уголь или кристаллик германия. Угольные и германиевые термометры сопротивления применяются при температурах ниже 20 K. Сопротивление полупроводников убывает с повышением температуры. Их удельное сопротивление в десятки и сотни раз больше, чем у металлов. Температурный коэффициент сопротивления также примерно в 10 раз больше. Благодаря этому полупроводниковые термометры сопротивления при большой чувствительности могут иметь исключительно малые размеры. Такими термометрами можно надежно измерять изменения температуры в тысячные доли градуса.

5. Многие металлы и сплавы вблизи абсолютного нуля переходят из *нормального* в *сверхпроводящее* состояние, в котором их электрическое сопротивление обращается в нуль. Этот переход, однако, происходит настолько круто, что делает невозможным использование соответствующих материалов для устройства термометров сопротивления. Некоторое распространение в низкотемпературной термометрии получил термометр сопротивления из фосфористой бронзы, содержащей в качестве примеси несколько сотых процента свинца. Здесь переход из нормального в сверхпроходящее состояние сильно растянут. Сопротивление падает почти линейно в температурном интервале от 7 до 1 K.

6. О принципе устройства термопарных термометров уже говорилось выше. Термопарный термометр состоит из двух проволок A и B, изготовленных из разнородных материалов и сваренных своими концами (см. рис. 1). Если спаи имеют разные температуры, то в цепи термопары возникает электрический ток. Один из спаев, называемый *спаем сравнения*, поддерживается при постоянной температуре, например, погружается в тающий лед. Эта температура называется *опорной температурой*. Другой спай, называемый *измерительным*, приводится в тепловой контакт с телом, температуру которого надо измерить. В цепь термопары включается *милливольтметр* для измерения возникающей ЭДС. По величине ЭДС судят о температуре рассматриваемого тела. Градуировка может быть выполнена, например, с помощью газового термометра. При малой разности температур между спаями термо-ЭДС пропорциональна этой разности.

Принципиальная схема включения термопары показана на рис. 4. Разнородные проволоки термопары A и B изображены жирной и двойными линиями, медные провода C, идущие к милливольтметру, — тонкими линиями. Любой из спаев *1* или *2* может быть использован в качестве измерительного или спая сравнения. Необходимо, чтобы спаи проволок A и B с концами медных проводов C, а также места соединения последних с милливольтметром имели одинаковые температуры, так как в противном случае в цепи может появиться дополнительный термоэлектрический ток, искажающий показания приборов. На рис. 5

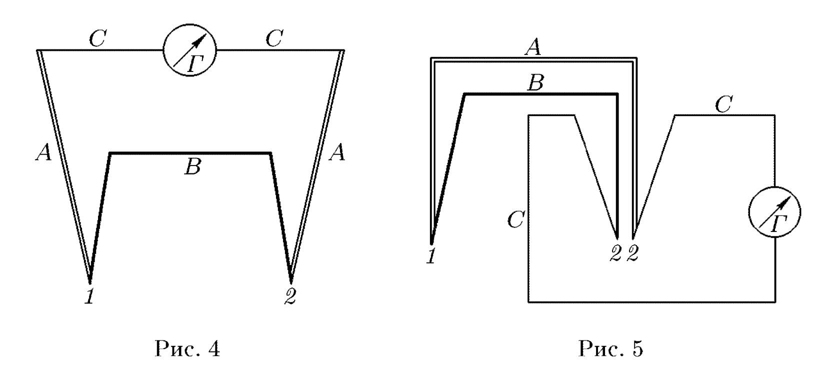


Рис. 4 Рис. 5

приведена более совершенная схема включения термопарного термометра. Спай сравнения *2*,*2* в сущности состоит из двух спаев: металла A с медью и металла B с медью. Эти два спая поддерживаются при любой желаемой постоянной температуре.

Термопары изготовляются как из благородных, так и неблагородных металлов. К последним относятся:

1) медьконстантановая термопара (применяется примерно от -200 до $+350\,^\circ$C);

2) железоконстантановая термопара (от 0 примерно до $750\,^\circ$C);

3) хромельалюмелевая термопара (от -200 до $1100\,^\circ$C);

4) хромельконстантановая термопара (от 20 K до 1000 °C). (Сплав хромель содержит 90 % Ni и 10 % Cr; алюмель — около 94 % Ni, 3 % Mn, 2 % Al и 1 % Si).

К термопарам из благородных металлов относятся:

1) платинородиевая термопара (до 1400–1600 °C);

2) платиноиридиевая термопара (до 1500 °C);

3) иридийродиевая термопара (до 2200 °C).

Особенно важное значение имеет платинородиевая термопара. В этой термопаре один из проводников изготавливается из чистой платины, а другой — из сплава 90 % платины и 10 % родия. Применяются также термопары, оба проводника которых изготовлены из указанного сплава, но с различным содержанием платины и родия. Для измерения очень высоких температур (до 2600–3000 °C) применяется вольфраморениевая термопара.

При соответствующем выборе материала термопары могут обеспечить измерения в широком диапазоне температур (начиная приблизительно от 4 и почти от 3000 K) с высокой точностью (в некоторых случаях до ±0,01 °C) и высокой чувствительностью (до 100 мкВ/К для металлических и 1–5 мкВ/К для полупроводниковых термопар). Они являются идеальными приборами для измерения относительно небольшой разности температур, которые в отдельных случаях могут быть найдены с точностью до ±0,001 °C. Среди прочих достоинств термопары надо отметить простоту изготовления, малую теплоемкость и малое время установления температурного равновесия. Недостатком термопары является малая величина термо-ЭДС при низких температурах. Термо-ЭДС уменьшается в понижении температуры и обращается в нуль при абсолютном нуле. Вместе с ней уменьшается и чувствительность термопарного термометра. Так, например, чувствительность наиболее часто применяемой в низкотемпературной области медьконстантановой термопары составляет при комнатной температуре около 40, при 90 K — около 17, а при 20 K — всего 5 мкВ/К.

7. Измерение очень высоких температур — тысячи градусов и выше — наталкивается на ту очевидную трудность, что не существует тугоплавких термометров, выдерживающих такие температуры. При достаточно высоких температурах все тела плавятся. О температуре тел в этих случаях судят по испускаемому ими излучению. Роль термометрического тела играет само излучающее тело, а термометрической величины — *интенсивность испускаемого ими излучения*. Приборы, работающие на этом принципе, называются *пирометрами*. Их устройство основано, таким образом, на *законах излучения* нагретых тел. Эти законы будут изложены в отделе оптики нашего курса (т. IV).

8. Измерение очень низких температур (ниже 1 K) также наталкивается на большие трудности. В этих случаях тепловой контакт термометра с охлаждаемым телом длительное время не приводит к установлению теплового равновесия между ними. Кроме того, многие термометрические величины, употребляемые при измерении обычных

температур, становятся непригодными в области очень низких температур: давление газа становится неизмеримо малым, сопротивление перестает зависеть от температуры и т. п. Поэтому здесь о температуре охлаждаемого тела судят по изменению физических свойств самого тела, например магнитных. Однако на этом пути возникают серьезные и еще не совсем преодоленные трудности, связанные с согласованием измеряемой таким образом температуры с термодинамической шкалой температур.

§ 6. Международная практическая температурная шкала

Экспериментальные трудности измерения температуры по абсолютной термодинамической шкале привели к необходимости введения *Международной практической температурной шкалы* (МПТШ). При этом преследовалась цель создания такой температурной шкалы, которую легко и быстро можно было бы использовать для калибровки научных и технических приборов и которая в то же время воспроизводила бы термодинамическую шкалу с наибольшей возможной точностью, допускаемой современной техникой измерений. Единицами температуры в этой шкале являются кельвин и градус Цельсия в зависимости от выбора начала отсчета температуры. Шкала несколько раз уточнялась. Последний раз это было сделано в 1968 г.

Международная практическая температурная шкала 1968 г. (МПТШ-68) основана на двенадцати хорошо воспроизводимых температурных точках, которым приписаны определенные значения температуры (*первичные реперные точки*). Температуры первичных реперных точек приведены в табл. 1. Между первичными реперными точками температурная шкала устанавливается с помощью *интерполяционных формул*, дающих соотношение между температурой и показаниями стандартных термометров (платиновый термометр, платинородиевая термопара, оптический пирометр), градуированных по этим точкам. Вся область температур, охватываемая МПТШ-68, делится на ряд интервалов, в каждом из которых рекомендуются свои методы воспроизведения температур и свои интерполяционные формулы.

В интервале от 13,81 К (тройная точка водорода) до 630,74 °C (точка затвердевания сурьмы) стандартным прибором является платиновый термометр сопротивления. Весь этот интервал разбивается на пять более мелких интервалов, в каждом из которых для платинового термометра применяются свои интерполяционные формулы. (Мы не приводили их, так как они занимают довольно много места.)

Выше температуры 630,74 °C до 1064 °C (температура затвердевания золота) Международная практическая температурная шкала устанавливается с помощью платинородиевой термопары Pt 10 Rh/Pt. Если один спай термопары находится при температуре 0 °C, то температуры t другого спая связана с электродвижущей силой $\mathscr{E}$ термопары

Таблица 1

Реперные точки МПТШ-68		Температура	
		K	°C
Опорная	Тройная точка H_2O	273,16	0,01
Первичные	Тройная точка кипения H_2 [1]	13,81	−259,34
	Точка кипения H_2 [1] при 25/76 атм	17,042	−256,108
	Точка кипения H_2 [1]	20,28	−252,87
	Тройная точка O_2	54,361	−218,789
	Тройная точка Ar	83,798	−189,352
	Точка кипения O_2	90,188	−182,962
	Точка кипения H_2O	373,15	100
	Точки затвердевания		
	Sn	505,1181	231,9681
	Zn	692,73	419,58
	Ag	1235,08	961,93
	Au	1337,58	1064,43
Вторичные	Точка кипения ^4He	4,215	−268,935
	Тройная точка N_2	63,148	−210,002
	Точка кипения N_2	77,348	−195,802
	Точка сублимации CO_2	194,674	−78,476
	Точка затвердевания Hg	234,288	−38,862
	Точка замерзания H_2O	273,15	0
	Тройная точка феноксибензина	300,02	26,87
	Точки затвердевания		
	In	429,784	156,634
	Bi	544,592	271,442
	Cd	594,258	321,108
	Pb	600,652	327,502
	Точки кипения		
	Hg	629,81	356,66
	S	717,824	444,674
	Точки затвердевания эвтектики Cu–Al	821,38	548,23
	Sb	903,89	630,74
	Al	933,52	660,37
	Cu	1357,6	1084,5
	Ni	1728	1455
	Co	1767	1494
	Pd	1827	1554
	Pt	2045	1772
	Rh	2236	1963
	Ir	2720	2447
	W	3660	3387

[1]) Равновесная смесь орто- и параводорода.

Примечание. За исключением температур тройных точек и $T = 17{,}042$ K приведенные в этой таблице значения относятся к давлению в одну стандартную атмосферу.

соотношением
$$\mathscr{E} = a + bt + ct^2,$$
где постоянные a, b, c вычисляются из измерений ЭДС в точках затвердевания сурьмы, серебра и золота.

В реперных точках Международная практическая температурная шкала согласуется очень трудно с термодинамической шкалой. В промежутках между ними расхождения с термодинамической шкалой настолько малы, что ими в большинстве практических измерений можно пренебречь.

Выше температуры затвердевания золота применяется оптический пирометр, проградуированный с помощью законов теплового излучения тел.

Для установления температурной шкалы в диапазоне 0,8–5 K, как правило, используют измерения давления насыщенных паров гелия. Ниже 0,8 K температура обычно определяется путем измерений либо давления паров редкого изотопа ^{3}He (до 0,4 K), либо магнитной восприимчивости некоторых парамагнитных солей (до 10^{-3} K).

§ 7. Законы идеальных газов

1. *Идеальными называются газы, строго подчиняющиеся законам Бойля–Мариотта и Гей-Люссака.* Эти законы выражаются уравнениями (4.1) и (4.3) при дополнительном условии, что постоянная α одинакова для всех идеальных газов. Все прочие газы называются *реальными*.

Уравнение (4.1), связывающее температуру, давление и объем идеального газа в состоянии теплового равновесия, называется его *уравнением состояния*. Входящая в это уравнение постоянная C пропорциональна массе и зависит от химической природы газа. Введем для измерения количества вещества новую единицу — *моль*, масса которой различна для различных веществ. Молем какого-либо вещества называется количество этого вещества, содержащее столько молекул, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C. Тысяча молей называется *киломолем*. Таким образом, по определению, в одном моле различных веществ содержится одно и то же число молекул. В кинетической теории газов будет показано, что для идеальных газов справедлив *закон Авогадро*. Согласно этому закону *в одинаковых объемах идеальных газов при одинаковых температурах и давлении содержится одно и то же число молекул*. Отсюда следует, что при одинаковых температурах произведение PV для одного моля различных идеальных газов имеет одно и то же значение. На этом основано измерение моля в граммах, а также молекулярных масс газов. Найдено, что моль кислорода содержит приблизительно 32 г, моль азота — 28 г, моль водорода — 2,016 г и т. д. Эти числа в то же время дают значения *молекулярных масс* соответствующих веществ.

До 1961 г. определение моля и молекулярных масс основывалось на *кислородной шкале*. Существовало две кислородных шкалы: *физическая* и *химическая*. В физической шкале основному изотопу кислорода ^{16}O приписывалась атомная масса точно 16. В химической шкале принималось, что средняя атомная масса естественной смеси изотопов кислорода равна точно 16. Однако при масс-спектрометрических измерениях более удобна *углеродная шкала*, так как углерод дает гораздо больше различных соединений, чем кислород. Углеродная шкала и была принята в 1961 г. Международным союзом по чистой и прикладной химии. В этой шкале изотопу углерода ^{12}C приписывается атомная масса точно 12. Углеродная шкала очень мало отличается от физической кислородной шкалы.

Для одного моля или одного киломоля идеального газа уравнение состояния запишется в виде

$$pV = RT, \tag{7.1}$$

где постоянная R, ввиду закона Авогадро, имеет одно и то же значение для всех газов. На это было указано Д. И. Менделеевым (1834–1907). Уравнение (7.1) обычно называют *уравнением Клапейрона* (1799–1864) или *Клапейрона–Менделеева*, а постоянную R — *универсальной газовой постоянной*. Ее числовое значение можно найти, измерив объем V моля идеального газа при нормальном давлении (P = 1,01325 Па = = 1,01325 · 10^6 дин/см^2) и при температуре 0 °C (T = 273,15 K). По современным данным V = (22413,6±0,9) см^3/моль. Используя это значение, нетрудно получить R = (8,31434±0,00035)·10^7 эрг/(моль · K) = = (8,31434 ± 0,00035) Дж/(моль · K) = 0,0821 л · атм/(моль · K).

Если газ содержит ν молей, то уравнение Клапейрона–Менделеева примет вид

$$PV = \nu RT. \tag{7.2}$$

2. Найдем теперь уравнение состояния для смеси идеальных газов. Для этого воспользуемся эмпирически установленным *законом Дальтона* (1766–1844). Пусть в различных сосудах одинакового объема V заключены различные идеальные газы, поддерживаемые при одной и той же температуре T. Обозначим давления этих газов через $P_1, P_2, P_3, \ldots$ Какое давление P установится, если все газы смешать в том же объеме и поддерживать прежнюю температуру смеси T? Закон Дальтона утверждает, что

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots \tag{7.3}$$

Давления $P_1, P_2, P_3, \ldots$ называются *парциальными давлениями* газов, входящих в смесь. Таким образом, по закону Дальтона *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов*. Пусть ν_i — число молей i-го газа. Тогда $P_iV = \nu_iRT$. Поэтому, умножая обе части соотношения (7.3) на V, получим

$$PV = \nu RT,$$

где ν — общее число молей в смеси, т. е. $\nu = \nu_1+\nu_2+\nu_3+\ldots$ Уравнение состояния смеси идеальных газов, таким образом, имеет такой же вид, как и уравнение состояния химически однородного идеального газа.

Поэтому на основании уравнения состояния идеального газа нельзя решить, имеем ли мы дело с химически однородным газом или с механической смесью таких газов.

§ 8. Уравнение состояния и его следствия для бесконечно малых процессов

1. Опыт показывает, что в состоянии термодинамического равновесия объем V, давление P и температура T находятся в функциональной зависимости не только для идеальных газов, но и для реальных газов, а также для любых физически однородных и изотропных тел. Эту функциональную зависимость можно выразить уравнением

$$f(P, V, T) = 0. \tag{8.1}$$

Вид функции $f(P, V, T) = 0$ различен для различных тел. Соотношение (8.1) называется *уравнением состояния тела*. Для идеальных газов уравнением состояния является уравнение Клапейрона–Менделеева (7.1). Реальные газы лишь приблизительно следуют уравнению Клапейрона–Менделеева. К нему необходимо ввести поправки, простейшие из которых будут рассмотрены в гл. VII.

Уравнение состояния принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел. Как уже отмечалось во введении, его нельзя вывести теоретически из общих принципов термодинамики. Термодинамика заимствует уравнения состояния либо из опыта, либо из статистической физики, где они могут быть выведены теоретически.

2. Ввиду наличия уравнения состояния изменения величин P, V, T при термодинамическом равновесии не независимы, а связаны определенным соотношением. Если изменения состояния бесконечно малы, то это соотношение может быть установлено без знания конкретного вида функции $f(P, V, T)$. С этой целью разрешим уравнение (8.1) относительно одного из переменных, например V, т. е. представим объем V в виде функции остальных двух переменных P и T: $V = V(P, T)$. Если поддерживать температуру постоянной, а давление изменить на бесконечно малую величину dP, то объем V получит также бесконечно малое приращение, определяемое выражением

$$d_1 V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Значок T у производной $(\partial V/\partial P)_T$ указывает на то, что при дифференцировании V и P температура T должна оставаться постоянной. Производные, получаемые дифференцированием какой-либо функции двух или нескольких аргументов по одному из них в предположении, что все остальные аргументы остаются постоянными, называются в математике *частными производными*. Таким образом, $(\partial V/\partial P)_T$ есть частная производная объема по давлению при постоянной температуре. Пусть теперь давление P поддерживается постоянным, а

температура T получает бесконечно малое приращение dT. Тогда соответствующее приращение объема V представится выражением

$$d_2V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P dT.$$

Если, наконец, изменяются и давление P и температура T, то с точностью до бесконечно малых высшего порядка приращение объема представится суммой $dV = d_1V + d_2V$, или

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \tag{8.2}$$

Это соотношение и решает поставленную задачу.

Соотношение (8.2) справедливо при любых бесконечно малых приращениях dP и dT. Приращения dP и dT могут поэтому рассматриваться как независимые переменные. Но формула (8.2) останется в силе и в том случае, когда на изменения P и T наложено какое-либо ограничение. Допустим, например, что тело участвует в процессе, при котором давление P является определенной функцией температуры T. Тогда приращения dP и dT перестанут быть независимыми. Например, для процесса при постоянном объеме $dV = 0$, и соотношение (8.2) переходит в

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0.$$

Если разрешить это уравнение относительно dP/dT, то полученная таким образом величина даст частную производную $(\partial P/\partial T)_V$, так как dP и dT означают приращения давления и температуры при постоянном объеме. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T}.$$

Ввиду очевидного соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{(\partial P/\partial V)_T},$$

последнее тождество может быть записано в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{8.3}$$

а также в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \tag{8.4}$$

Примечательно, что для справедливости этих тождеств совершенно не существенно, какой физический смысл имеют величины P, V и T. Они являются чисто математическими тождествами, выражающими в дифференциальной форме наличие функциональной связи между величинами P, V и T. Каковы бы ни были величины x, y, z, связанные функциональной зависимостью $f(x, y, z) = 0$, между их частными

производными существует соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \tag{8.5}$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{8.6}$$

Эти математические тождества широко используются в термодинамике.

3. Не лишне предостеречь читателя от искушения сократить выражение в левой части (8.4) на ∂P, ∂V и ∂T. В результате такого «сокращения» получился бы неправильный результат $+1$ вместо правильного -1. Сокращение нельзя производить потому, что величины ∂P, ∂V и ∂T в числителе имеют иной смысл, чем аналогичные величины в знаменателе. Например, ∂V в знаменателе есть приращение объема, испытываемое им при увеличении давления на ∂P, когда температура T остается постоянной. Величина же ∂V в числителе означает приращение того же объема при повышении температуры на ∂T при условии, что постоянным остается давление. Таким образом, речь идет о совершенно различных приращениях объема, ввиду чего и нельзя сокращать на ∂V. Но формула (8.4) показывает, что формально можно производить такое «сокращение» при условии, что оно сопровождается изменением знака рассматриваемого выражения. Это дает удобное правило для запоминания тождества (8.4).

Соотношение (8.3) напоминает правило дифференцирования функции от функции. Оно отличается от этого правила знаком минус в правой части. Это по-прежнему объясняется тем, что величины ∂V в знаменателе и числителе соотношения (8.3) имеют разный смысл, указанный выше.

4. Тождество (8.3) или (8.4) позволяет установить связь между температурным коэффициентом объемного расширения, температурным коэффициентом давления и модулем объемного сжатия физически однородного и изотропного вещества.

Температурным коэффициентом объемного расширения α называется отношение приращения объема тела при нагревании на 1 К к его объему V_0 при 0 °C при условии, что давление P поддерживается постоянным. Таким образом, по определению можно написать

$$\alpha = \frac{V_{T+1} - V_T}{V_0} \quad (P = \text{const}).$$

Объем, как правило, относительно медленно изменяется с температурой. Поэтому приведенное выражение практически не отличается от теоретически более совершенного выражения

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{8.7}$$

Температурным коэффициентом давления β называется отношение увеличения давления тела при нагревании на 1 К к давлению P_0 при 0 °С при условии, что объем тела поддерживается постоянным. Переходя снова от отношения конечных приращений к производным, можем написать

$$\beta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{8.8}$$

Наконец, *модулем* (точнее, *изотермическим модулем*) *объемного*, или *всестороннего*, *сжатия вещества* K называется отношение бесконечно малого приращения давления к вызванному им относительному сжатию вещества при постоянной температуре:

$$K = \partial P : \left(-\frac{\partial V}{V}\right)_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{8.9}$$

Ввиду тождества (8.4) между величинами α, β и K должно существовать соотношение

$$\frac{V_0}{P_0 V}\,\frac{\alpha K}{\beta} = 1. \tag{8.10}$$

Опыт подтверждает справедливость такого соотношения, а с ним и наличие функциональной связи между P, V и T.

Возьмем для примера ртуть при 0 °С и атмосферном давлении. Коэффициент расширения

$$\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1},$$

изотермический модуль объемного сжатия

$$K = 2{,}56 \cdot 10^5\ \text{атм}.$$

Следовательно,

$$\beta = \alpha K / P_0 = 46\ \text{К}^{-1}.$$

Отсюда следует, что для сохранения постоянным объема ртути при нагревании от 0 до 1 °С требуется увеличение давления приблизительно на 46 атм.

§ 9. Макроскопические параметры

1. В классической механике мгновенное состояние механической системы определяется *координатами* и *скоростями* частиц, из которых состоит система. В молекулярной физике буквальное применение такого способа описания состояний физических систем сводилось бы к определению в каждый момент времени координат и скоростей всех молекул и атомов, а также электронов, атомных ядер и прочих частиц, из которых построены тела. Состояние, описанное столь детально, называется *динамическим состоянием* или *микросостоянием*. Квантовая механика дает иной способ описания микросостояний, на котором здесь нет необходимости останавливаться. Важно заметить

только, что подобное детальное описание состояний макроскопических систем, ввиду колоссальности числа частиц в них, не только невозможно осуществить фактически, но оно само по себе не представляет никакого интереса. Понятие микросостояния в классическом или квантовом смысле полезно лишь постольку, поскольку оно может быть связано с *макроскопическими свойствами вещества* и может служить для определения последних. В термодинамике равновесные состояния макроскопических систем описываются несравненно более грубо — с помощью небольшого числа различных *макроскопических параметров*. К ним относятся например, давление, плотность, температура, концентрация, объем системы, напряженность электрического и магнитного полей и т. д. Состояние, описанное с помощью макроскопических параметров, называется *макроскопическим состоянием* или *макросостоянием*. Именно в этом смысле понятие состояния употребляется в термодинамике. Термодинамически равновесное состояние газа, например, в отсутствие внешних силовых полей полностью определяется его массой, химической природой, давлением и температурой. Объем V, в котором заключен газ, не является независимым параметром, а может быть вычислен из уравнения состояний. Нельзя указать все макроскопические параметры, определяющие состояние системы, не конкретизируя последнюю и внешние условия, в которых она находится.

2. Чтобы выяснить смысл макроскопических параметров с молекулярной точки зрения, рассмотрим в качестве примера плотность газообразного, жидкого или твердого тела. Выделим мысленно в пространстве малую неизменную область с объемом V. Пусть M — масса содержащегося в ней вещества. Плотностью вещества внутри объема V называется отношение $\rho = M/V$. Ввиду теплового движения число молекул или атомов в объеме V, а с ним и масса M непрерывно и беспорядочно меняются с течением времени. Это ведет к беспорядочному изменению и плотности ρ. Такие беспорядочные изменения плотности или других физических величин называются *флуктуациями*. Обозначим через $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ значения величины ρ в равноотстающие моменты времени $t_1, t_2, \ldots, t_n$. Их среднее арифметическое по определению равно $(1/n)(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)$. Опыт показывает, что при неизменных внешних условиях эта величина приближается к определенному пределу $\overline{\rho}$, когда число n, а также общее время наблюдения $t_n - t_1$ становятся достаточно большими. Величина $\overline{\rho}$ при макроскопическом описании и принимается за плотность тела. Если в объеме V содержится одна или небольшое число молекул, то отклонения мгновенных значений величины ρ от ее среднего значения $\overline{\rho}$ очень велики — они сравнимы с самой плотностью $\overline{\rho}$. При увеличении объема V отклонения становятся все меньше и меньше. Для больших объемов, содержащих огромное количество молекул, флуктуации плотности мало заметны. Феноменологическая термодинамика от флуктуаций отвлекается.

Подобно плотности ведут себя и другие макроскопические параметры, например давление газа. Давление газа на стенку сосуда есть результат ударов о стенку молекул, беспорядочно движущихся с тепловыми скоростями. Возьмем малый участок стенки с площадью S. Пусть F означает мгновенное значение силы, с которой действуют на этот участок ударяющие молекулы. Сила, отнесенная к единице площади, равна $P = F/S$. Величина P, как и плотность, беспорядочно флуктуирует во времени. В термодинамике имеют дело не с мгновенными, а со средними значениями величины P за большие промежутки времени — очень большие по сравнению с длительностью одного удара, с длительностью промежутка времени между двумя последовательными ударами или другими характерными временами. Эту среднюю величину $\overline{P}$ при макроскопическом рассмотрении и принимают за давление газа. То обстоятельство, что давление газа воспринимается нашими грубыми измерительными приборами как сила, непрерывная во времени и непрерывно распределенная по площади, на которую она действует, объясняется колоссальностью числа молекул, бомбардирующих эту площадь, а также исключительной малостью этих частиц. При повышении чувствительности приборов регистрируются и самопроизвольные беспорядочные колебания давления — тепловые флуктуации.

Из этих примеров видно, что макроскопические термодинамические параметры имеют смысл *средних значений* (за большой промежуток времени) каких-то функций, характеризующих динамическое состояние системы. Только с подобными средними и имеет дело феноменологическая термодинамика. Их мы будем обозначать через $\rho, P, V, \ldots$, т. е. будем опускать черту или любой другой знак усреднения.

3. Макроскопические параметры, определяющие состояние системы и ее отношение к окружающим телам, разделяются на *внутренние* и *внешние*. Внутренние параметры определяют *внутреннее состояние системы*. Внешними параметрами характеризуются *внешние тела* и *силовые поля*, воздействующие на систему. Приведем примеры внутренних и внешних параметров.

Пусть газ заключен в сосуде с твердыми стенками. Объем сосуда определяется положением внешних тел — стенок. Это внешний параметр. Давление, оказываемое газом на стенку сосуда, зависит от скоростей теплового движения его молекул. Оно является внутренним параметром. Если газ двух- или многоатомный, то при его нагревании молекулы диссоциируют, т. е. распадаются на атомы или группы атомов. При дальнейшем нагревании атомы газа ионизируются — расщепляются на заряженные ионы или электроны. Отношение числа диссоциировавшихся молекул к общему их числу называется *степенью диссоциации* молекул газа. Аналогично определяется *степень ионизации* газа, как отношение числа ионизовавшихся атомов к общему числу

их. Степень диссоциации и степень ионизации газа — внутренние параметры. В электрическом поле газ поляризуется, а в магнитном — намагничивается, возникают электрический и магнитный моменты газа. Эти величины являются внутренними параметрами. Напряженности же внешних электрического и магнитного полей, в которых помещен газ, являются параметрами внешними.

Допустим теперь, что газ заключен в цилиндре под поршнем, который может свободно перемещаться. Пусть на поршне лежит груз веса Q. Если площадь поршня равна S, то груз Q оказывает давление $P = Q/S$ на каждую единицу площади поршня. Давление P в таком смысле будет внешним параметром, так как оно определяется весом внешнего тела — груза Q. Объем газа V определяется положением подвижной стенки сосуда — поршня. Однако теперь объем V становится внутренним параметром, так как положение поршня с грузом зависит от внутреннего давления, оказываемого газом на поршень.

В состоянии термодинамического равновесия каждый внутренний параметр является функцией внешних параметров и температуры системы. Это утверждение является результатом обобщения опытных фактов. Примером может служить уравнение состояния. Внутренний параметр — давление газа P — здесь однозначно определяется температурой газа и внешним параметром — объемом сосуда V, в котором заключен газ. Сформулированное общее положение является одним из важнейших постулатов аксиоматической термодинамики. Уравнение, выражающее функциональную связь между внутренними и внешними параметрами системы в состоянии термодинамического равновесия, называется *обобщенным уравнением состояния системы.*

4. Следует заметить, что даже в состоянии равновесия внутренние параметры системы определяются внешними параметрами и температурой окружающей среды *не всегда однозначно.* Так, твердый брусок на твердой наклонной плоскости в однородном поле тяжести может удерживаться силами сухого трения на различных высотах. Тело из пластического материала, деформированное внешними силами, после удаления последних принимает различные равновесные формы, в зависимости от того, каковы были эти силы. Ферромагнитное твердое тело из-за гистеризиса может быть намагничено по-разному в одном и том же магнитном поле, в зависимости от того, как создавалось это поле. То же относится к поляризации сегнетоэлектриков в электрическом поле (см. т. III, § 39,74). Во всех этих и аналогичных случаях одним и тем же значениям внешних параметров и температуры окружающей среды соответствует множество равновесных состояний системы, отличающихся различными значениями внутренних параметров.

Возникает вопрос, не существует ли среди этого множества равновесных состояний состояние, *наиболее устойчивое* по отношению к малым возмущениям внешних условий, в которое в конце концов самопроизвольно переходят все остальные менее устойчивые равновесные состояния. Если бы это было так, то такое единственное самое устойчивое состояние было бы целесообразно принять за состояние *истинного*

термодинамического равновесия, и все прочие равновесные состояния считать состояниями *заторможенного равновесия*. Такая гипотеза не противоречит наблюдаемым фактам. Более того, она лежит в основе статистической физики, важнейшей задачей которой является нахождение значений различных внутренних параметров именно в состоянии термодинамического равновесия.

В свете изложенной гипотезы окружающие нас предметы находятся в состоянии не истинного, а заторможенного равновесия. Последнее воспринимается нами как истинное термодинамическое равновесие только потому, что релаксационные процессы, приближающие системы к такому равновесию, идут *чрезвычайно медленно* и потому не замечаются нами. Соответствующие им времена релаксации могут быть порядка возраста Земли и даже значительно больше.

В дальнейшем, если не сделано специальной оговорки, рассматриваются системы, равновесные состояния которых при заданных внешних условиях единственны.

Глава II
ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 10. Введение

Первое начало термодинамики выражает принцип сохранения энергии для тех макроскопических явлений, в которых одним из существенных параметров, определяющих состояние тел, является температура. Его открытие относится к 40-м годам XIX века, когда было установлено, что теплота — не вещество, а какое-то *внутреннее движение* тела.

В механике энергия складывается из кинетической энергии макроскопического движения и потенциальной энергии макроскопических тел во внешних силовых полях. В механике доказывается, что для изолированной системы полная механическая энергия сохраняется, т. е. ее количество остается неизменным. Но это справедливо не всегда, а только в тех случаях, когда все действующие в системе силы *консервативны*. При наличии диссипативных сил — сил трения — механическая энергия замкнутой системы уменьшается. Однако опыты показали, что работа диссипативных сил всегда сопровождается выделением теплоты. Оказалось, что принцип сохранения энергии остается справедливым и при наличии диссипативных сил, если только расширить понятие энергии введением новой формы ее, а именно *внутренней энергии*, называемой также (не совсем удачно) *тепловой энергией*. Это было сделано Майером (1814–1878), Джоулем (1818–1889), Гельмгольцем (1821–1894) и другими учеными, с именами которых связывают открытие принципа сохранения энергии в его общефизическом смысле.

С атомистической точки зрения нарушения механического закона сохранения энергии объясняются тем, что макроскопическая механика учитывает не все движения и силовые взаимодействия. Из ее поля зрения ускользают *внутренние невидимые движения отдельных атомов и молекул*, а также силы взаимодействия между ними. Диссипативные силы годятся только для описания макроскопических движений. В мире атомов и молекул никаких диссипативных сил не существует, все силы консервативные и гироскопические. Всякое тело с атомистической точки зрения является консервативной системой колоссального числа частиц — атомов и молекул. Для такой системы механический закон сохранения энергии справедлив, но только при непременном условии, что к энергии макроскопического движения добавляется *энергия беспорядочного атомно-молекулярного движения*. Это последнее движение и есть теплота. Однако последовательная

феноменологическая термодинамика должна вводить расширенное понятие механической энергии, не обращаясь к атомистическим представлениям, руководствуясь одними только общими принципами, являющимися обобщениями опытных фактов. Ближайшей нашей целью и является введение этого понятия.

§ 11. Квазистатические процессы

1. В теоретических методах термодинамики широко используются так называемые *квазистатические*, или *квазиравновесные*, процессы, т. е. идеализированные процессы, состоящие из непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия.

В качестве примера возьмем цилиндр с поршнем, который может свободно перемещаться в нем без трения. Пусть в цилиндре находится газ и поршень удерживается в положении равновесия лежащим на нем грузом Q (рис. 6). Если снять часть груза или добавить новый, то равновесие нарушится. Возникнет довольно сложное движение газа и колебания поршня с грузом. Но в конце концов все эти движения затухнут, и рассматриваемая система вновь придет в состояние равновесия. Подобные неравновесные процессы очень сложны. Квазистатические процессы несравненно более просты. Чтобы заставить газ в цилиндре расширяться или сжиматься квазистатически, допустим, что разгрузка или нагрузка поршня идет бесконечно малыми порциями. Для наглядности можно вообразить, что поршень нагружен мелким песком. Снимем или добавим одну песчинку. От этого равновесие нарушится бесконечно мало. Когда оно восстановится, снимем или добавим вторую песчинку. Повторив эту операцию много раз, можно в конце концов снять весь груз или изменить его на любую конечную величину. Вместе с грузом изменится на конечную величину и объем газа. Этот процесс состоит из последовательности бесконечно малых процессов, каждый из которых лишь ничтожно мало нарушает состояние равновесия. В пределе, когда масса каждой песчинки стремится к нулю, а полное число песчинок — к бесконечности, получится бесконечно медленный процесс, состоящий из последовательности равновесных состояний. Такой предельный процесс называется *равновесным*. Логически равновесный процесс надо отличать от квазиравновесного, или квазистатического, процесса. Однако надо иметь в виду, что строго равновесный процесс никогда не реализуется в природе. Поэтому в большинстве рассуждений квазиравновесный процесс называют просто равновесным, опуская приставку «квази». Это будем делать и мы, когда такое сокращение не вызывает недоразумений.

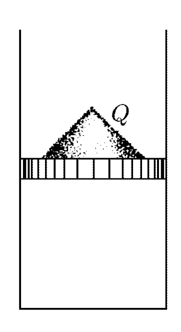


Рис. 6

2. Значение квазистатических процессов состоит в том, что они сильно упрощают термодинамические исследования. Это объясняется

тем, что для мгновенного описания состояния системы, совершающей квазистатический процесс, требуется *столько же параметров, сколько и для макроскопического описания равновесного состояния.* В случае газа таких параметров два, например объем и температура. Для более сложных систем число параметров может быть другим, но, если процесс квазистатический, оно, как правило, невелико. Напротив, для описания состояния системы, совершающей какой-либо сложный неквазистатический процесс, например турбулентное движение жидкости или газа, требуется, вообще говоря, *бесконечное множество даже макроскопических параметров.*

Квазистатические процессы в строгом смысле этого слова никогда не реализуются в природе. Они являются абстракциями. Но к ним можно подойти сколь угодно близко. Очень многие реальные процессы, идущие с конечными скоростями, часто могут считаться приблизительно квазистатическими. Таковы, например, процессы расширения газов в цилиндрах тепловых двигателей или компрессоров. Образование сгущений или разрежений воздуха в звуковой волне также может рассматриваться как приблизительно квазистатический процесс. Конечно, не всякий медленный процесс является равновесным. Примером может служить процесс теплопроводности.

3. В термодинамике часто встречаются следующие квазистатические процессы: 1) *изохорный процесс* — процесс, происходящий при постоянном объеме ($V = \text{const}$); 2) *изобарный процесс* — процесс, в котором давление остается постоянным ($P = \text{const}$); 3) *изотермический процесс* — процесс, происходящий при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Как и все квазистатические процессы, указанные процессы можно графически изобразить непрерывными линиями (см. следующий параграф). Соответствующие кривые называются *изохорой* ($V = \text{const}$), *изобарой* ($P = \text{const}$) и *изотермой* ($T = \text{const}$).

§ 12. Макроскопическая работа

1. Рассмотрим снова газ в цилиндре с поршнем (рис. 7). Вычислим бесконечно малую или *элементарную работу* δA, совершаемую газом при бесконечно малом квазистатическом расширении, в котором его объем увеличивается на dV. Сила давления газа на поршень равна $F = PS$, где S — площадь поршня. Если поршень переместится на расстояние dx, то газ совершит работу $\delta A = F\,dx = PS\,dx$ или

$$\delta A = P\,dV, \qquad (12.1)$$

так как приращение объема равно $dV = S\,dx$.

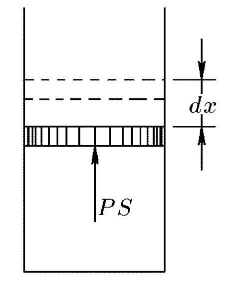


Рис. 7

Выражение (12.1) справедливо и в общем случае квазистатического изменения объема любого тела, находящегося под постоянным внешним давлением. Допустим, например, что газ заключен в

мягкую эластичную оболочку и эта оболочка квазистатически расширяется (рис. 8). Работа, совершаемая газом при перемещении элемента площади dS оболочки на расстояние dn вдоль нормали, равна $P\,dS\,dn$, или $P\,dV$, где $dV = dS\,dn$ — элементарный объем, заштрихованный на рис. 8. Чтобы найти элементарную работу δA при перемещении всех элементов оболочки, надо выражение $P\,dV$ проинтегрировать по объему слоя между двумя последовательными бесконечно близкими положениями оболочки. Так как давление P одно и то же по всей оболочке, то его можно вынести из-под знака интеграла. Таким путем получится $\delta A = P\int dV = P\Delta V$, где ΔV — объем вышеуказанного слоя, равный приращению объема газа в рассматриваемом процессе. Введя для него прежнее обозначение dV, мы снова придем к формуле (12.1). Для применимости вывода несущественно, что в оболочке помещен газ. Вывод справедлив для любого вещества, находящегося под постоянным давлением. Несущественно также наличие оболочки. Ее роль может играть поверхность тела.

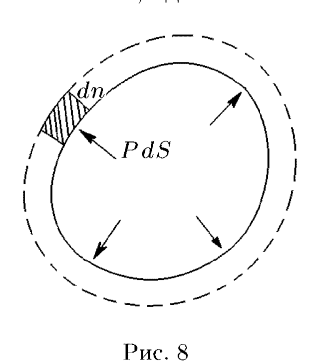


Рис. 8

В случае квазистатических процессов внутреннее давление P газа в пределе всегда равно внешнему давлению на поршень $P_{\text{внеш}}$. Только тогда внутреннее состояние газа может быть охарактеризовано двумя параметрами P и V, и только тогда процесс может быть равновесным и идти бесконечно медленно. В противном случае возникает ускоренное макроскопическое движение поршня и частей газа с конечными скоростями и для описания внутреннего состояния газа потребуется бесконечное множество параметров. Если процесс неквазистатический, но внешнее давление по всей поверхности системы одно и то же, то работа внешних сил представится выражением

$$\delta A_{\text{внеш}} = -P_{\text{внеш}}\,dV. \tag{12.2}$$

Для квазистатических процессов $P_{\text{внеш}} = P$, а потому $\delta A_{\text{внеш}} = -\delta A$. (В общем случае работа тела A над телом B не равна работе тела B над телом A.) В случае неравновесных процессов, происходящих с ускорением, это, вообще говоря, несправедливо и для работы системы нельзя написать никакого простого выражения. Таким образом, формула (12.1) относится только к случаю квазистатических процессов. В этом параграфе предполагается, что все процессы — квазистатические.

2. Чтобы от элементарной работы δA перейти к работе для конечного процесса, надо вычислить интеграл

$$A = \int dV. \tag{12.3}$$

Однако такое вычисление возможно только тогда, когда давление является определенной функцией объема V. Между тем, согласно

уравнению состояния, P зависит не только от V, но и от T. Меняя в ходе процесса различным образом температуру системы, можно квазистатически перевести систему из начального состояния в конечное бесчисленным множеством способов. Каждому из этих способов соответствует своя функция $P = P(V)$ и свое значение интеграла в формуле (12.3). Таким образом, *работа A не определяется заданием начального и конечного состояний системы. Ее величина зависит также от способа или пути перехода системы из начального состояния в конечное.* Про величины такого рода говорят, что они *не являются функциями состояния.* Напротив, величины, имеющие вполне определенные значения в каждом состоянии системы, называются *функциями состояния.* Такова, например, температура системы в состоянии термодинамического равновесия.

3. Разобраться в существе дела проще всего с помощью графического метода. Он использует то обстоятельство, что равновесное состояние физически однородного и изотропного тела полностью определяется заданием двух параметров, например V и P. Температура T может быть найдена по ним из уравнения состояния $T = T(V, P)$. Состояние тела задается точкой на координатной плоскости, причем по горизонтальной оси откладывается объем V, а по вертикальной — давление P. Такая плоскость для краткости называется плоскостью VP. Когда система совершает квазистатический процесс, точка, изображающая ее состояние, описывает на плоскости VP непрерывную линию. Таким образом, квазистатические процессы изображаются непрерывными кривыми. Вместо переменных V, P можно пользоваться переменными T, V или T, P. Однако для графического представления работы наиболее удобны переменные V, P. Неравновесные состояния и неравновесные процессы нельзя изображать точками и кривыми на плоскости, так как для задания неравновесного состояния двух параметров недостаточно. Неравновесные состояния характеризуются, вообще говоря, бесконечным множеством параметров.

Пусть система квазистатически переходит из состояния M в состояние N вдоль кривой $M1N$ (рис. 9). Эта кривая определяет давление P как вполне определенную функцию объема V. После этого работа системы A определится однозначно. Она численно равна площади «криволинейной трапеции» $M_1M1NN_1M_1$. Если систему заставить переходить из того же начального в то же конечное состояние вдоль другой кривой $M2N$, то соответствующая работа A_1 изобразится другой площадью $M_1M2NN_1M_1$. Вообще говоря, $A_1 \neq A$.

Вычислим, например, работу, совершаемую одним молем идеального газа при изотермическом расширении (т. е. при таком расширении, когда температура газа поддерживается постоянной). Для наглядности представим себе газ, заключенный в цилиндр с поршнем, на котором находится груз. Будем бесконечно медленно и непрерывно уменьшать нагрузку на поршень и в то же время подогревать газ, чтобы обеспечить постоянство его температуры во время расширения. Графически процесс расширения газа изобразится на плоскости VP

гиперболой $PV = RT = \text{const}$ (рис. 10). Работа, совершаемая газом,

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (12.4)$$

Можно перевести газ из начального состояния *1* в конечное состояние *2* бесчисленным множеством других способов. Например, можно, сохраняя давление газа постоянным (т. е. не изменяя нагрузку на поршень), нагреть газ, доведя его объем до значения $V = V_2$. Этот

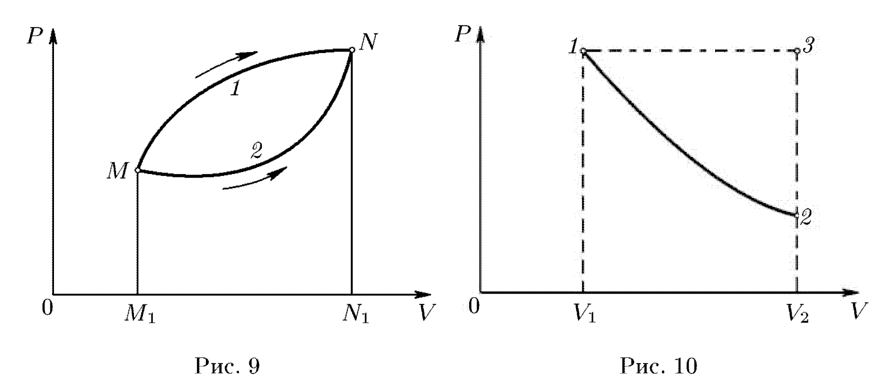


Рис. 9 Рис. 10

процесс на рис. 10 изображен горизонтальной прямой *1–3*; при этом газ совершит работу $A_1 = P_1(V_2 - V_1)$. Затем, закрепив неподвижно поршень и охлаждая газ, можно довести его давление до значения P_2. Этот процесс происходит без совершения работы; на рис. 10 он изображен вертикальной прямой *3–2*. В результате система перейдет в то же конечное состояние *2*, совершив работу $A_1 = P_1(V_2 - V_1) > A$. Приведенный пример наглядно показывает, что работа зависит не только от начального и конечного состояний, но и от способа (или пути) перехода системы из одного состояния в другое. Значит, работа не есть функция состояния.

4. Если в результате изменений система вернулась в исходное состояние, то говорят, что она совершила *круговой процесс*, или *цикл*. Такой процесс, если он квазистатический, на диаграмме VP изображается *замкнутой кривой* (рис. 11). Работа, совершенная системой в круговом процессе, численно равна площади цикла, заштрихованной на рис. 11. При этом если точка, изображающая состояние системы, описывает цикл по часовой стрелке, то работа системы положительна. Если же цикл проходится в направлении против часовой стрелки, то она отрицательна.

5. Мы нашли выражение для элементарной работы и выяснили свойства этой величины на примере газа или изотропного однородного тела, находящегося под постоянным внешним давлением. Внутреннее состояние таких систем определяется двумя параметрами, например P

и V. Поэтому их можно называть простыми системами или *системами с двумя степенями свободы*. Могут быть системы со многими степенями свободы, внутреннее состояние их определяется температурой T и какими-то внешними макроскопическими параметрами $a_1, a_2, \ldots, a_n$.

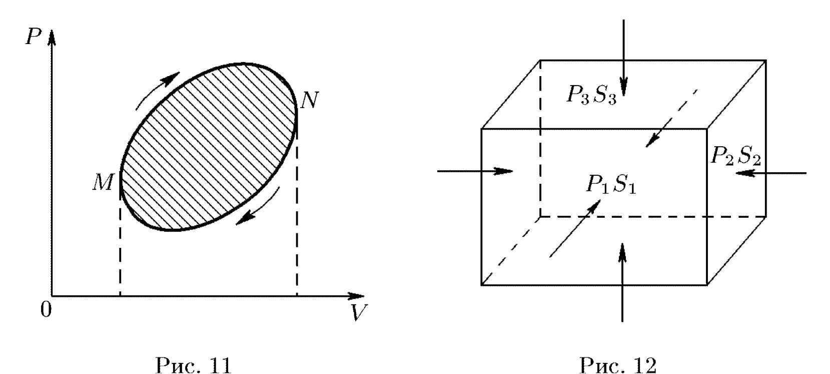


Рис. 11 Рис. 12

В этом случае работа по-прежнему зависит от пути перехода, однако вместо формулы (12.1) следует писать

$$\delta A = A_1\,da_1 + A_2\,da_2 + \ldots + A_n\,da_n, \tag{12.5}$$

где для квазистатического процесса используются $A_1, A_2, \ldots$ — функции параметров $a_1, a_2, \ldots$ и температуры T, называемые *обобщенными силами*. Рассмотрим, например, прямоугольный параллелепипед из однородного изотропного вещества (рис. 12). Если на его грани действуют нормальные давления P_1, P_2, P_3, то элементарная работа, совершаемая системой, представится выражением

$$\delta A = P_1S_1\,dx_1 + P_2S_2\,dx_2 + P_3S_3\,dx_3,$$

где dx_1, dx_2, dx_3 — удлинения ребер параллелепипеда, а S_1, S_2, S_3 — площади соответствующих граней. Обобщенные силы определяются выражениями

$$A_1 = P_1S_1, \quad A_2 = P_2S_2, \quad A_3 = P_3S_3.$$

§ 13. Первое начало термодинамики для системы в адиабатической оболочке

1. Пусть термодинамическая система заключена в какую-то оболочку, отделяющую ее от других тел. Различные части оболочки могут перемещаться. Примером может служить цилиндр с поршнем, в котором находится газ. Изменять состояние системы внутри оболочки можно различными способами. Один из них состоит в *механическом перемещении частей оболочки* или, вообще, в *изменении внешних параметров*, определяющих наряду с температурой внутреннее макроскопическое состояние системы. Этот способ, как правило, сопровождается производством механической работы. Работа внешних сил, связанная с перемещением оболочки или с изменением внешних

параметров, называется *макроскопической работой*, производимой над системой. Эту величину мы обозначаем буквой $A_{\text{внеш}}$ в отличие от работы, производимой самой системой, которая обозначается через A. В предыдущем параграфе приводились формулы для вычисления работы A или $A_{\text{внеш}}$ при квазистатических процессах. В этом случае всегда $A = -A_{\text{внеш}}$. Теперь рассматривается более общий случай, когда процесс не обязательно квазистатический. Для такого процесса, вообще говоря, $A \neq A_{\text{внеш}}$.

Не надо думать, что производство работы обязательно связано с изменением объема системы. Так, в общеизвестных опытах Джоуля по определению механического эквивалента теплоты лопасти мешалки являются составными частями оболочки, в которую заключена система, например вода. При вращении мешалки над системой совершается механическая работа. Она проявляется в нагревании воды в калориметре.

Приведем другой пример, в котором внутреннее состояние системы меняется в результате производства механической работы над ней. Возьмем толстостенную трубку из плексигласа, в которую входит плотно подогнанный поршень. К нижней части поршня прикрепим кусочек пироксилиновой ваты. При быстром вдвигании поршня воздух в трубке нагревается настолько сильно, что пироксилин воспламеняется (пневматическое, или воздушное, огниво).

Но состояние тел в оболочке можно изменять и без механического перемещения ее стенок. Так, воду в калориметре Джоуля или воздух в трубке предыдущего опыта можно нагреть на газовой горелке до одной и той же температуры, до которой они были доведены ранее путем механического перемещения стенок оболочки. В результате эти тела окажутся в тех же самых конечных состояниях. Состояние тел в оболочке можно также менять, воздействуя на них извне различными силовыми полями, например электрическим и магнитным. Вообще, состояние системы в оболочке можно менять путем изменения внешних параметров и температуры окружающих тел.

2. В § 1 для частных случаев было введено понятие адиабатической оболочки и приведены примеры оболочек, являющихся приблизительно адиабатическими. Дадим теперь общее определение адиабатической оболочки. Оболочка называется *адиабатической*, когда состояние заключенной в ней системы остается неизменным при любых изменениях температуры окружающих тел, если только значения внешних параметров поддерживаются постоянными. Таким образом, изменить состояние системы в адиабатической оболочке можно только путем изменения внешних параметров. Система, заключенная в адиабатическую оболочку, называется *адиабатически изолированной*.

3. Основное положение, с помощью которого в термодинамике можно расширить понятие энергии, состоит в следующем. *Если система тел адиабатически изолирована, то работа внешних сил над этой системой зависит только от ее начального и конечного состояний, но совсем не зависит от способа или пути, каким осуществляется*

переход системы из начального состояния в конечное. Это не противоречит высказанному в § 12 утверждению о зависимости работы от пути перехода. Дело в том, что сейчас мы рассматриваем не все возможные переходы, а только такие, при которых сохраняется адиабатическая изоляция системы.

Сформулированное положение мы примем за постулат, выражающий содержание первого начала термодинамики. Его справедливость устанавливается опытом. Прямыми опытами, подтверждающими этот постулат, могут служить, например, классические опыты Джоуля по определению *механического эквивалента теплоты*. Они общеизвестны, и нет надобности останавливаться на их описании. Необходимо, однако, четко сформулировать, что эти опыты доказывают. Стенки калориметра в опытах Джоуля с хорошим приближением являются адиабатической оболочкой, в которой заключена вода или другая жидкость. Состояние жидкости в калориметре, если она находится в покое, определяется двумя параметрами, например давлением и температурой. Давление в опытах Джоуля оставалось постоянным. Единственным переменным параметром, полностью определяющим состояние покоящейся жидкости, была температура. Состояние жидкости в калориметре можно менять различными способами. Можно применять мешалки и перегородки в калориметре различной формы, изготовлять их из различных материалов, менять их число и расположение, короче, можно как угодно варьировать устройство калориметра. Можно вращать мешалку быстро или медленно, равномерно или неравномерно. Жидкость в промежуточных состояниях может совершать спокойное ламинарное движение, или ее движение может быть бурным и турбулентным. Все это отражается на ходе и скорости процесса. Но опыты Джоуля доказали, что механическая работа, которую необходимо затратить для перевода системы из одного строго фиксированного состояния в другое, также строго фиксированное состояние, не зависит от способа перевода системы из начального состояния в конечное. К этому прежде всего и сводятся результаты опытов Джоуля. Другой результат опытов Джоуля состоит в установлении числового значения механического эквивалента теплоты.

Но справедливость постулата первого начала термодинамики доказывается не только прямыми опытами типа опытов Джоуля. Постулат позволяет, не вдаваясь в рассмотрение механизма явлений, получать многочисленные следствия и количественные соотношения. В этом его громадное познавательное значение. Подтверждаемые опытом такие следствия и соотношения дают несравненно более точное и надежное доказательство самого постулата, чем прямые опыты.

4. Сделаем еще одно существенное замечание, на которое мы будем опираться в следующем параграфе. При вращении мешалки вода в калориметре Джоуля с адиабатическими стенками *всегда нагревается, но никогда не охлаждается*. Поэтому вращением мешалки невозможно адиабатически вернуть воду из конечного в прежнее начальное состояние. В дальнейшем на основе второго начала термодинамики

будет показано, что это невозможно сделать никакими способами, если только вода остается адиабатически изолированной. То же относится к любой термодинамической системе. Если адиабатически изолированная система переходит из состояния *1* в состояние *2*, то обратный адиабатический переход в состояние *1* может оказаться невозможным. Таким образом, не всегда возможно адиабатически перевести систему из какого-либо состояния в другое, произвольно заданное состояние. Однако, каковы бы ни были состояния *1* и *2*, опыт показывает, что *всегда возможен* один из двух адиабатических переходов: либо из состояния *1* в состояние *2*, либо обратный переход из состояния *2* в состояние *1* [1]. Однако одних квазистатических процессов для осуществления таких переходов недостаточно, для этого требуются также неравновесные адиабатические процессы. Рассмотрим, например, два состояния воды в калориметре Джоуля: состояние *1* при температуре 20 °C и состояние *2* при температуре 30 °C. Поскольку давление в калориметре поддерживается постоянным, состояние воды полностью фиксируется заданным значением температуры. Нельзя адиабатически перевести воду из более нагретого состояния *2* в менее нагретое состояние *1*. Но обратный адиабатический переход *1* в *2* возможен и фактически осуществляется в опытах Джоуля.

§ 14. Внутренняя энергия

1. Внутренняя энергия является одной из важнейших величин, характеризующих систему в состоянии термодинамического равновесия. Поэтому мы будем здесь предполагать, что начальное и конечное состояния системы равновесны. Однако процессы, переводящие систему из одного состояния в другое, а следовательно, и промежуточные состояния, вообще говоря, могут быть и неравновесными.

Внутренней энергией U системы называется функция состояния, приращение которой во всяком процессе, совершаемом системой в адиабатической оболочке, равно работе внешних сил над системой при переходе ее из начального равновесного состояния в конечное, также равновесное состояние. Возможность введения такой функции состояния основана на том, что работа над системой в адиабатической оболочке зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа перехода. Начальное состояние мы будем обозначать индексом 1, конечное — индексом 2. Таким образом, если система помещена в адиабатическую оболочку, то

$$U_2 - U_1 = A_{12}^{\text{внеш}}, \tag{14.1}$$

---

[1] Забегая вперед, укажем, что второе начало термодинамики вводит функцию состояния системы — *энтропию*, с помощью которой можно сформулировать общий критерий возможности или невозможности того или иного процесса. Согласно этому критерию в адиабатически изолированной системе возможны только такие процессы, в которых энтропия либо возрастает, либо остается неизменной.

где U_1 и U_2 — внутренние энергии системы в состояниях *1* и *2*, а $A_{12}^{\text{внеш}}$ — работа, производимая над системой внешними силами при переходе ее из состояния *1* в состояние *2 по любому пути*. Разумеется, слово «приращение» надо понимать не в арифметическом, а в алгебраическом смысле. Внутренняя энергия системы может как возрастать, так и убывать, а работа $A_{12}^{\text{внеш}}$ может быть и положительной, и отрицательной.

Может случиться, что адиабатический переход из состояния *1* в состояние *2* невозможен. Тогда определение (14.1) теряет смысл. Но в таких случаях, как подчеркивалось в предыдущем параграфе, возможен обратный адиабатический переход из состояния *2* в состояние *1*. Им и надо воспользоваться для определения изменения внутренней энергии, т. е. вместо формулы (14.1) следует писать

$$U_1 - U_2 = A_{21}^{\text{внеш}}. \tag{14.2}$$

Таким образом, используя либо адиабатический переход *1*→*2*, либо обратный адиабатический переход *2*→*1*, всегда можно определить разность внутренних энергий в любых равновесных состояниях *1* и *2*.

2. Внутренняя энергия определена не однозначно, а с точностью до произвольной *аддитивной постоянной*. Такая неоднозначность может отразиться на реальном содержании физических выводов. Реальный смысл имеют не сами энергии, а их *разности* в различных состояниях, значения которых от выбора произвольной постоянной не зависят. Одно из состояний, безразлично какое, можно принять за нулевое и условиться считать, что внутренняя энергия системы в этом состоянии равна нулю. Тогда внутренняя энергия в любом другом состоянии определится уже однозначно. Таким образом, можно дать следующее определение внутренней энергии. *Внутренней энергией системы в каком-либо (равновесном) состоянии называется работа, которую должны совершить внешние силы, чтобы любым возможным адиабатическим путем перевести систему из нулевого состояния в рассматриваемое.* Если адиабатический процесс в таком направлении невозможен, то надо воспользоваться обратным процессом и заменить приведенное определение следующим. *Внутренней энергией системы в каком-либо (равновесном) состоянии называется взятая с противоположным знаком работа, которую должны произвести внешние силы, чтобы любым адиабатическим путем перевести систему из рассматриваемого состояния в нулевое.*

3. Если за нулевое принять другое состояние, то значения внутренней энергии во всех остальных состояниях изменятся на одну и ту же постоянную. Действительно, пусть *0*, *0′* и *1* — три произвольные состояния термодинамической системы, из которых *0* и *0′* принимаются за нулевые. Внутренние энергии системы в состоянии *1* относительно нулевых состояний *0* и *0′* будем обозначать соответственно U_1 и U_1'. Так как всегда возможен в том или ином направлении адиабатический переход из одного произвольного состояния в другое произвольное состояние, то могут представиться только четыре различных случая,

изображенные на рис. 13. Стрелки означают направления, в которых возможны адиабатические переходы. В случае *а* для определения энергии U_1' изберем адиабатический переход из *0′* в *1* через промежуточное состояние *0*, т. е. переход *0′01*. По определению внутренней энергии

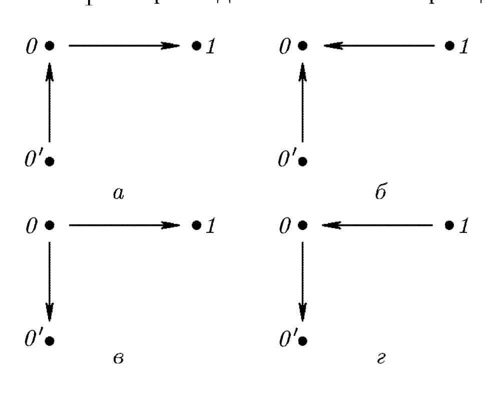


Рис. 13

$$U_1' = A_{0'0} + A_{01},$$

$$U_1 = A_{01}, \quad U_{00'} = A_{0'0}.$$

Поэтому

$$U_1' - U_1 = U_{00'}. \qquad (14.3)$$

То же самое соотношение справедливо и во всех остальных случаях. Действительно, в случае *г* применимо уже рассмотренное рассуждение, но для обратного адиабатического перехода *100′*. В случае *б* могут быть две возможности, в зависимости от того, какой из двух адиабатических переходов $0' \to 1$ или $1 \to 0'$ возможен. Достаточно рассмотреть одну из этих возможностей, например первую (рис. 14). Совершив адиабатический переход из *0′* в *0* через промежуточное состояние *1*, можно написать

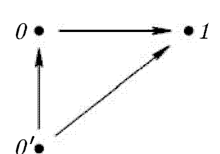


Рис. 14

$$U_{00'} = A_{0'1} + A_{10} = U_1' - U_1,$$

т. е. мы снова приходим к соотношению (14.3). Оно показывает, что разность $U_1' - U_1$ не зависит от выбора состояния *1*, а только от состояний *0* и *0′*. Тем самым наше утверждение доказано. Случай *в* совершенно аналогичен случаю *б*.

4. Для квазистатических процессов $A^{\text{внеш}} = -A$ (газ в цилиндре). В этом случае вместо (14.1) можно написать

$$U_1 - U_2 = A, \qquad (14.4)$$

т. е. работа системы при адиабатических процессах совершается за счет убыли внутренней энергии.

5. Отметим одну трудность, которая встречается при описанном способе введения понятия внутренней энергии. При очень высоких температурах все вещества переходят в состояние полностью или частично ионизованного газа, называемого плазмой. Не существует материалов, из которых можно было бы изготовить оболочку для удержания вещества в таком состоянии [1].

---

[1]) Удержание плазмы может быть существенно только силовыми полями. В звездах оно осуществляется полями тяготения. В земных условиях проблема удержания горячей плазмы возникла в связи с попыткой осуществления

Таким образом, не всегда возможно даже приближенно осуществить адиабатическую изоляцию системы. В этих условиях понятие адиабатической оболочки превращается в абстракцию, лишенную реального содержания. Становится бессодержательным и определение внутренней энергии с помощью адиабатической оболочки. Существует, по-видимому, единственный путь, каким может быть преодолена эта трудность. Он дается на основе представлений молекулярно-кинетической теории. В этом случае внутренняя энергия тела определяется как сумма кинетической энергии внутренних движений составляющих его частиц (молекул, атомов, электронов и т. п.) и потенциальной энергии силовых полей, с помощью которых осуществляется взаимодействие между этими частицами. Однако если температуры не очень высоки, определение внутренней энергии, неиспользующее представление об адиабатической оболочке, вполне возможно и более соответствует духу аксиоматической термодинамики.

6. Следует подчеркнуть, что, говоря о внутренней энергии, отвлекаются от макроскопических движений системы и от воздействий на нее внешних силовых полей. Внутренняя энергия зависит только от параметров, характеризующих внутреннее состояние тела, но не может явно зависеть от его макроскопического движения и от внешних сил, действующих на тело. Понятие внутренней энергии, строго говоря, относится к телам, находящимся в состоянии термодинамического равновесия. На неравновесные состояния оно может быть распространено в тех случаях, когда рассматриваемая система тел может быть разделена на достаточно малые макроскопические части, каждая из которых в рассматриваемый момент времени практически находится в равновесном состоянии. В такой системе различные малые макроскопические части могут двигаться с различными скоростями, находиться под разными давлениями и иметь разные температуры. В этих случаях полная энергия системы складывается из: 1) кинетической энергии движения ее макроскопических частей; 2) потенциальной энергии системы в поле внешних сил и 3) внутренней энергии.

Внутренняя энергия в свою очередь состоит из суммы внутренних энергий макроскопических подсистем, на которые мысленно можно разделить всю систему, а также энергии взаимодействия этих подсистем. Взаимодействие между подсистемами осуществляется посредством *молекулярных сил*, действие которых простирается на малые расстояния порядка 10^{-8}–10^{-7} см. Ввиду этого энергия взаимодействия макроскопических подсистем пропорциональна площади поверхности, вдоль которой они соприкасаются между собой. Она называется поэтому *поверхностной энергией*. В большинстве случаев

управляемой термоядерной реакции. Плазму пытаются удерживать с помощью сильных магнитных полей, воздействующих на заряженные частицы, из которых она состоит. Но таким путем не может быть достигнута полная адиабатическая изоляция системы, хотя бы уже потому, что плазма, нагретая до весьма высоких температур, интенсивно теряет энергию на электромагнитное излучение. Кроме того, силовые поля, удерживающие плазму, оказывают влияние на ее состояние и, следовательно, меняют запас энергии в ней.

поверхностной энергией пренебрегают, так как ею обладают только молекулы тонкого пограничного слоя, объем которого пренебрежимо мал по сравнению с объемами самих подсистем. В таком приближении внутренняя энергия обладает свойством *аддитивности*, т. е. внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий подсистем, из которых она состоит. Но пренебречь поверхностной энергией можно не всегда. Например, этого нельзя делать при рассмотрении явлений *поверхностного натяжения*, так как сами эти явления обусловлены именно наличием поверхностной энергии.

Если адиабатическая оболочка, в которую заключена система, жесткая, то при всех процессах работа системы равна нулю. При отсутствии внешних силовых полей такая система является изолированной или замкнутой. Ее внутренняя энергия при любых изменениях сохраняется постоянной.

7. Приведенное выше термодинамическое определение внутренней энергии указывает принципиальный способ измерения этой величины. Для этого тело надо адиабатически изолировать и измерить работу, производимую над ним внешними силами, когда тело переходит по любому пути из нулевого состояния в рассматриваемое или обратно. Таким путем можно найти внутреннюю энергию тела как функцию макроскопических параметров, характеризующих его состояние.

В результате тело будет «энергетически проградуировано», т. е. каждому состоянию его будет поставлено в соответствие вполне определенное значение внутренней энергии. Такое тело может быть использовано в качестве калориметра для измерения внутренней энергии других тел. Всякий калориметр, в сущности, представляет собой тело, помещенное в жесткую адиабатическую оболочку и проградуированное по внутренней энергии. Такое тело называют *калориметрическим телом*. В ту же оболочку могут помещаться другие тела, внутреннюю энергию которых требуется измерить. Калориметрическим телом может служить, например, определенная масса воды или другой жидкости. Внутренняя энергия жидкости практически зависит только от температуры, так как давление обычно поддерживается постоянным или меняется мало. Малые же изменения давления, ввиду малой сжимаемости жидкости, практически не сказываются на ее внутренней энергии. Измерение внутренней энергии тела в калориметре сводится к более удобной манипуляции — измерению температуры. Если температура тела, погруженного в калориметр, отличается от температуры калориметра, то начнется процесс выравнивания температур. Внутренние энергии тела и калориметра начнут меняться, пока в системе не установится общая температура. Внутренняя энергия, потерянная телом, будет равна внутренней энергии, полученной калориметром, так как тело и калориметр образуют замкнутую систему, энергия которой меняться не может. Таким образом, по изменению внутренней энергии калориметра можно судить об изменении внутренней энергии

рассматриваемого тела. С изложенной здесь точки зрения классические работы Джоуля по определению механического эквивалента теплоты сводятся к градуировке водяного калориметра в механических единицах энергии.

§ 15. Количество теплоты. Математическая формулировка первого начала термодинамики

1. Если система помещена в адиабатическую оболочку, то единственным способом изменить ее внутреннюю энергию является производство над ней макроскопической работы, что достигается путем изменения внешних параметров. (К числу внешних параметров относятся и силовые поля, в которые помещена система.) Однако если адиабатической изоляции нет, то изменение внутренней энергии возможно и без производства макроскопической работы. Так, при соприкосновении горячего и холодного тел внутренняя энергия переходит от горячего тела к холодному, хотя при этом макроскопическая работа и не совершается.

Процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел, не сопровождающийся производством макроскопической работы, называется теплообменом. Энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, называется количеством теплоты, или просто теплотой, полученной телом в таком процессе.

Изменение внутренней энергии тела во время теплообмена, в сущности, обусловлено также работой каких-то внешних сил. Но это не есть макроскопическая работа, связанная с изменением внешних макроскопических параметров. Она является *микроскопической работой*, т. е. складывается из работ, производимых молекулярными силами, с которыми на молекулы и атомы тела действуют молекулы и атомы окружающей среды. Так, при приведении тела в контакт с горячим газом передача энергии от газа к телу осуществляется посредством столкновений молекул газа с молекулами тела.

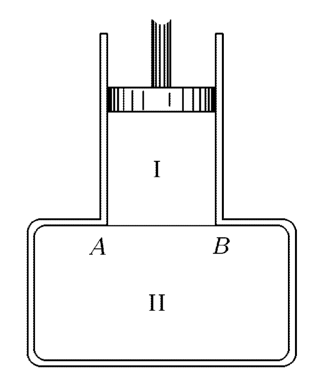


Рис. 15

2. Сформулируем математически начало термодинамики с учетом теплообмена. Пусть интересующая нас термодинамическая система I (рис. 15) находится в тепловом контакте с какой-то системой II. Вся система I + II заключена в адиабатическую оболочку, однако граница AB между системами является теплопроводящей. При этих условиях система I+II не может обмениваться теплотой с окружающей средой, однако теплообмен между системами I и II может происходить. Допустим далее, что оболочка, в которую заключена система II, жесткая, так что никакой работы система II производить не может.

Система I, напротив, может совершать работу над окружающей средой. На схематическом рис. 15 система I изображена в виде цилиндра с подвижным теплонепроводящим поршнем. Стенки цилиндра — адиабатические, а дно AB может проводить тепло. Адиабатические стенки на рисунке изображены двойными линиями, проводящая перегородка AB — сплошной тонкой линией.

Пусть система I + II перешла из произвольного состояния *1* в другое состояние *2*, в результате чего системой совершена работа A_{12} над внешними телами. Эту работу совершила только система I. Так как составная система I + II адиабатически изолирована, то

$$A_{12} = (U_1 + U_1') - (U_2 + U_2'),$$

где U — внутренняя энергия системы I, а U' — системы II. Поскольку нас интересует поведение только системы I, перепишем это соотношение так:

$$A_{12} = U_1 - U_2 + (U_1' - U_2').$$

Убыль внутренней энергии системы II есть, по определению, количество теплоты, полученное системой I в рассматриваемом процессе. Обозначим эту величину через Q. Тогда по определению

$$Q = U_1' - U_2' = -\Delta U', \tag{15.1}$$

и предыдущее соотношение примет вид

$$Q = U_2 - U_1 + A_{12}. \tag{15.2}$$

Это уравнение и дает математическую формулировку первого начала термодинамики. Оно утверждает, что *теплота Q, полученная системой, идет на приращение ее внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и на производство внешней работы.*

3. Для уяснения понятия количества теплоты полезно обратить внимание на следующее обстоятельство. Согласно определению о величине Q *следует судить по изменению состояния не самой системы* I, *а системы* II, *с которой она обменивается теплотой.* Иначе соотношение (15.2) было бы не физическим законом, а простым определением понятия теплоты Q. Если же по определению величину Q находить по изменению внутренней энергии системы II, то соотношение (15.2) становится физическим утверждением, допускающим экспериментальную проверку. Действительно, все три величины: $U_2 - U_1$, A_1 и Q, входящие в соотношение (15.2), могут быть измерены независимо, а потому можно экспериментально проверить, удовлетворяют они соотношению (15.2) или не удовлетворяют. Исторически понятие о теплоте как о количественной величине возникло из калориметрических понятий. В этих измерениях о количестве теплоты, сообщенной телу, судят по изменению температуры калориметра, с которым тело обменивается теплотой. Все это согласуется с определением величины Q, даваемым соотношением (15.1): система II играет роль калориметра.

4. Соотношение (15.2) остается справедливым и в общем случае, т. е. при любых изменениях состояния системы I. Однако выражение (15.1) подлежит обобщению. Допустим, например, что составная система I + II заключена в адиабатическую оболочку, но оболочка, окружающая систему II, не является жесткой. В этих условиях система II может совершать работу. Если $A_{\text{полн}}$ — полная работа составной системы I + II, то

$$A_{\text{полн}} = U_1 - U_2 + (U_1' - U_2').$$

Полная работа слагается из работы A_{12} системы I и работы A_{12}' системы II: $A_{\text{полн}} = A_{12} + A_{12}'$. Поэтому предыдущее соотношение по-прежнему можно записать в виде (15.2), если величину Q определить выражением

$$Q = U_1' - U_2' - A_{12}'. \tag{15.3}$$

5. Для квазистатических процессов, при которых термодинамические параметры испытывают бесконечно малые, или элементарные, изменения, уравнение (15.2) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \tag{15.4}$$

а в случае работы против давления P

$$\delta Q = dU + P\,dV. \tag{15.5}$$

Если процесс круговой, т. е. в результате него система возвращается в исходное состояние, то $U_2 = U_1$ и, следовательно, $Q = A$. В круговом процессе все количество теплоты, полученной системой, идет на производство внешней работы.

Если $U_1 = U_2$ и $Q = 0$, то $A = 0$. *Это значит, что невозможен процесс, единственным результатом которого является производство работы без каких бы то ни было изменений в других телах.* Механизм, в котором осуществляется такой процесс, называется *перпетуум мобиле* (*вечным двигателем*). Таким образом, из первого начала термодинамики следует невозможность перпетуум мобиле. Нескончаемые попытки построить такой двигатель, с настойчивостью предпринимавшиеся в предыдущие века, да иногда встречающиеся и теперь (конечно, среди неграмотных в физике людей), неизменно оканчивались неудачей. Это привело к тому, что невозможность перпетуум мобиле была возведена в принцип, по своему содержанию эквивалентный принципу сохранения энергии.

6. Ясно, что единицы работы и энергии могут служить также единицами количества теплоты, хотя исторически было не так. Пока не была установлена кинетическая природа теплоты, для этих величин пользовались различными единицами. Использование одних и тех же единиц удобно не только в теоретических исследованиях, но и на практике, так как при этом во всех соотношениях выпадают числовые множители, являющиеся коэффициентами перевода количества теплоты из тепловых единиц в механические или обратно. В системе СИ единицей количества теплоты является *джоуль*, в системе СГС —

эрг. Однако во времена теории теплорода для измерения количества теплоты была введена особая единица — *калория*. *Малая калория или грамм-калория есть количество теплоты, которое надо сообщить одному грамму чистой воды, чтобы повысить ее температуру на один градус Цельсия.* Тысяча грамм-калорий составляет *большую калорию* или *килокалорию*. Для большей определенности различали нулевую калорию, 15-градусную, 20-градусную и др. Например, 20-градусная калория определялась как количество теплоты, потребное для нагревания 1 г чистой воды от 19,5 до 20,5 °С. В настоящее время надобность в особой единице для измерения количества теплоты отпала. Калория не входит в число единиц СИ или системы СГС. Она является *внесистемной единицей*. Однако, ввиду привычности и наглядности этой единицы, имеет смысл в отдельных случаях пользоваться ею. Часто применяется *международная килокалория*, содержащая по определению 4,1868 кДж. Тысячную долю этой величины мы будем называть просто *калорией*. Полезно заметить, что универсальная газовая постоянная, выраженная в калориях,

$$R = 1{,}9858 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \approx 2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

§ 16. Когда можно пользоваться представлением о количестве теплоты, содержащемся в теле

1. *Количество теплоты, полученное телом, не является функцией состояния.* Это непосредственно видно из уравнения (15.2). Действительно, разность $U_2 - U_1$ зависит только от начального и конечного состояний системы, когда работа A_{12} зависит еще от пути перехода. Поэтому и количество теплоты $Q = U_2 - U_1 + A_{12}$ также зависит от пути перехода, т. е. от способа, каким система была приведена в рассматриваемое состояние. Это и значит, что Q не есть функция состояния системы. Перевести систему в рассматриваемое состояние можно бесчисленным множеством способов. Во всех этих способах системе сообщается одна и та же внутренняя энергия, но разделение этой величины на работу и сообщенную теплоту в разных способах будет разным. Если задано состояние системы, но не указан процесс, каким это состояние было достигнуто, то ничего нельзя сказать о количестве теплоты, запасенном системой при переходе в рассматриваемое состояние. В этом смысле нельзя говорить о количестве теплоты, содержащемся или запасенном в теле. Но всегда можно говорить о запасе внутренней энергии, так как он не зависит от способа приведения системы в рассматриваемое состояние. О количестве же теплоты, сообщенному телу, имеет смысл говорить лишь в том случае, когда *указан процесс*, каким система переходила в рассматриваемое состояние.

Следующая аналогия может разъяснить суть дела. Допустим, что озеро пополняется водой за счет дождя и за счет воды втекающей в него реки. Имеет смысл говорить о количестве воды, которое попадает в озеро за сутки из реки, а также о количестве воды, выпадающей в него за то же время в

виде дождя. Но лишено смысла утверждение, что в озере, рассматриваемом безотносительно к процессам его наполнения, содержится столько-то кубических метров дождевой и столько-то кубических метров речной воды. В озере есть единая вода, и она могла попасть туда различными способами. Так и о внутренней энергии, содержащейся в теле, не имеет смысла говорить, что она состоит из стольких-то единиц работы и стольких-то единиц теплоты. Безотносительно к процессам, какими тело получало внутреннюю энергию, ее разделение на работу и теплоту лишено всякого содержания.

2. Очень распространен термин «тепловая энергия». Его ни в коем случае не следует понимать в смысле количества теплоты, запасенного телом в процессе теплообмена. Под тепловой энергией следует понимать внутреннюю энергию тела. Поэтому нет надобности в особом термине «тепловая энергия». Но при правильном понимании его можно и сохранить, чтобы напомнить о связи строго научного понятия внутренней энергии с субъективными ощущениями тепла и холода, из которых оно возникло. Кроме того, термином «тепловая энергия» с особой выразительностью подчеркивается, что речь идет об энергии, связанной с внутренним хаотическим движением атомов и молекул. Тело, обладающее запасом тепловой (внутренней) энергии, в термодинамике называется *тепловым резервуаром*.

Про тепловой резервуар говорят также, что он содержит определенный *запас теплоты*. Но в этом случае под тепловой понимают внутреннюю энергию, а не количество теплоты, полученное телом в процессе теплообмена. Все эти несовершенства терминологии, как и самый термин «количество теплоты», наука получила в наследство от теории теплорода. Последняя рассматривала теплоту как гипотетическую невесомую жидкость, содержащуюся в телах, которая не может быть создана или уничтожена. Говорили о законе сохранения теплорода, аналогичном закону сохранения обыкновенного вещества. С этой точки зрения естественно было говорить о запасе теплоты или теплорода в теле безотносительно к способу, каким тело было приведено в рассматриваемое состояние. Эти воззрения, не представляющие сейчас никакого интереса, довольно долго удерживались в науке. Причина этого в том, что они подтверждались калориметрическими измерениями и некоторыми другими явлениями природы. И сейчас в калориметрии часто рассуждают так, как если бы был справедлив «закон сохранения количества теплоты». Так поступают, например, при вычислении температуры смеси двух жидкостей или теплоемкости тел при калориметрических измерениях. Так же поступают и в математической теории теплопроводности. Основы последней были заложены французским математиком Фурье (1768–1830) в первой четверти XIX века и полностью сохранили свое значение в настоящее время. Математическая теория теплопроводности (в твердых и жидких телах) исходит из предположения, что при всех процессах тепло не возникает и не уничтожается, а может только перемещаться из одних мест пространства в другие. Такое представление, конечно, противоречит механической теории теплоты. Однако при выполнении некоторых условий явления протекают так, как если бы это представление было

верно. Выяснение этих условий представляет не только исторический интерес, но и необходимо по существу.

3. Представление о количестве теплоты как об определенной величине, содержащейся в теле, и о сохранении ее возникло на основе таких опытов, в которых на изменения системы тел наложены определенные ограничения. Допустим, например, что система заключена в адиабатическую оболочку. Рассечем ее мысленно на две подсистемы B и C, соприкасающиеся друг с другом вдоль некоторой поверхности. Каждая из этих подсистем уже не будет адиабатически изолирована. Если процесс, происходящий в оболочке, является квазистатическим, то на основании первого начала термодинамики для этих подсистем можно написать

$$Q^B = U_2^B - U_1^B + A^B, \quad Q^C = U_2^C - U_1^C + A^C,$$

где Q^B и Q^C — теплоты, полученные подсистемами B и C, а A^B и A^C — произведенные ими работы. Предполагая, что внутренняя энергия всей системы равна сумме внутренних энергий подсистем $U = U^B + U^C$, и складывая предыдущие равенства, получим

$$Q^B + Q^C = (U_2 - U_1) + (A^B + A^C).$$

Работа A^B, совершенная подсистемой B, состоит из двух частей: работы над внешними телами и работы над подсистемой C. Аналогичное утверждение справедливо и для подсистемы C. Ввиду равенства действия и противодействия работа подсистемы B над подсистемой C равна и противоположна по знаку работе подсистемы C над подсистемой B (так как процесс квазистатический). Поэтому из суммы $A^B + A^C$ эти работы выпадают, и мы получаем $A^B + A^C = A$, где A — работа всей системы над внешними телами. Итак,

$$Q^B + Q^C = U_2 - U_1 + A.$$

Но для адиабатически изолированной системы $U_1 - U_2 = A$, а потому

$$Q^B + A^C = 0.$$

Количество теплоты, полученное подсистемой B, равно и противоположно по знаку количеству теплоты, полученному подсистемой C. Это значит, что квазистатические процессы в адиабатически изолированной системе происходят так, как если бы выполнялся «закон сохранения количества теплоты».

Полученный результат без труда распространяется на более общий случай. Допустим, что термодинамическая система, заключенная в адиабатическую оболочку, состоит из n не перемешивающихся подсистем, химически не реагирующих друг с другом и имеющих разные температуры. Между подсистемами может происходить только теплообмен. Если Q_i — тепло, полученное квазистатически i-подсистемой, то

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i = 0.$$

4. Рассмотрим, далее, явления, происходящие в системе при постоянном объеме или постоянном давлении. Именно такие явления привели к представлению о «законе сохранения количества теплоты», так как все калориметрические опыты производились либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. То же самое относится к явлениям теплопроводности. Если объем постоянен, то работа A_{12} равна нулю, и формула (15.2) переходит в

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (V = \text{const}). \tag{16.1}$$

Если же постоянно давление, то $A_1 = P(V_2 - V_1) = \Delta(PV)$, и мы получаем

$$Q = \Delta U + \Delta(PV).$$

Введем новую величину

$$I = U + PV. \tag{16.2}$$

Она, очевидно, есть функция состояния, так как величины U, P, V сами являются функциями состояния. Тогда

$$Q = I_2 - I_1 = \Delta I \quad (P = \text{const}). \tag{16.3}$$

Функция I играет важную роль в термодинамике. Она называется *энтальпией* или *тепловой функцией*. Иногда ее называют также *теплосодержанием*. Но этот последний термин неудачен, и мы им пользоваться не будем. *Энтальпию можно определить как функцию состояния, приращение которой при изобарическом процессе дает теплоту, полученную системой.*

Таким образом, если объем системы остается постоянным, то количество теплоты Q равно приращению внутренней энергии системы. Если же постоянно давление, то оно выражается приращением энтальпии. В обоих случаях Q не зависит от пути перехода, а только от начального и конечного состояний системы. Поэтому на основании опытов при постоянном объеме или при постоянном давлении и могло сложиться представление о какой-то величине Q, содержащейся в теле и не зависящей от способа приведения его из нулевого состояния в рассматриваемое. Величина Q имеет различный смысл в зависимости от того, что остается постоянным: объем или давление. В первом случае под Q следует понимать внутреннюю энергию, во втором — энтальпию. Но в ранних опытах это различие ускользало от наблюдений, так как опыты производились с твердыми и жидкими телами, для которых оно незначительно благодаря малости коэффициентов теплового расширения твердых и жидких тел. В обоих случаях имеет место сохранение Q, но оно сводится к закону сохранения энергии.

5. В связи с тем, что теплота и работа не являются функциями состояния, для бесконечно малых количеств теплоты и работы мы употребляем обозначения δQ и δA, но не пользуемся обозначениями dQ и dA. Этим мы хотим подчеркнуть, что величины δQ и δA не могут рассматриваться как полные дифференциалы, т. е. не всегда могут быть представлены как бесконечно малые приращения каких-то

функций состояния. Такое представление возможно лишь в частных случаях, например, для δQ в случае процессов при постоянном объеме или давлении. Количества δQ и δA являются какими-то бесконечно малыми величинами, но не приращениями определенных функций. Напротив, бесконечно малые изменения внутренней энергии, энтальпии, давления, объема, температуры и пр. мы обозначаем символами $dU, dI, dP, dV, dT, \ldots$ Этим мы хотим указать, что такие величины являются *полными дифференциалами*, т. е. во всех без исключения случаях могут рассматриваться как бесконечно малые приращения функций состояния $U, I, P, V, T, \ldots$ Если забыть, что величины типа δQ и δA в общем случае не являются приращениями функций состояния, и обращаться с ними как с полными дифференциалами, то можно прийти к грубым ошибкам. Один пример такого рода будет приведен в § 47.

§ 17. Закон Гесса

1. Применим уравнения (16.1) и (16.3) к химическим реакциям. В термохимии *тепловым эффектом реакции называется количество теплоты, выделяющееся в этой реакции*. Тепловой эффект реакции называется также *теплотой образования*, если в результате реакции получается какое-либо определенное химическое соединение. Реакция называется *экзотермической*, если она сопровождается выделением теплоты, и *эндотермической*, если она идет с поглощением теплоты. В первом случае тепловой эффект считается положительным, во втором — отрицательным. Обозначая тепловой эффект реакции буквой W, можно написать $W = -Q$. Если реакция идет при постоянном объеме, то в силу уравнения (16.1)

$$W_V = U_1 - U_2 = -\Delta U. \tag{17.1}$$

Индекс V указывает на постоянство объема системы во время реакции. Аналогично, при постоянном давлении из уравнения (16.3) получаем

$$W_P = I_1 - I_2 = -\Delta I. \tag{17.2}$$

Из уравнений (17.1) и (17.2) непосредственно следует, что *тепловой эффект реакции зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий реакции*. Это положение было установлено эмпирически в 1840 г. русским академиком Гессом (1802–1850) еще до открытия первого начала термодинамики, следствием которого оно является. Оно называется *правилом* или *законом Гесса*. Ясно, что правило Гесса относится либо к реакциям, идущим при постоянном давлении, либо к реакциям при постоянном объеме.

2. Если начальные и конечные продукты реакции все находятся в твердом или жидком состояниях, то обе величины W_V и W_P практически не отличаются одна от другой. Это связано с тем, что объем системы практически остается неизменным, а потому работа, производимая системой против внешнего давления, пренебрежимо мала. Не так обстоит дело в тех случаях, когда среди исходных или конечных продуктов реакции встречаются газообразные. Тогда работа системы против внешних сил сравнима с изменением внутренней энергии во время реакции, и тепловые эффекты W_V и W_P становятся существенно разными. В этих случаях тепловой эффект обычно рассматривают при постоянном давлении. При заданной температуре тепловой эффект реакции W_P очень слабо зависит, а в случае идеальных газов

совсем не зависит от внешнего давления (разумеется, поддерживаемого постоянным). Если тепловой эффект определен при 25 °C и 760 мм рт. ст., то он называется *стандартным*. Значение теплового эффекта указывается в виде слагаемого в правой части уравнения соответствующей химической реакции. Так, уравнение

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} = (\mathrm{H_2O})_{\text{ж}} + 287\ \text{кДж}$$

означает, что при сгорании одного моля газообразного водорода (при 25 °C и 760 мм рт. ст.) с образованием одного моля жидкой воды выделяется 287 кДж теплоты. Химические символы H_2, O_2 и H_2O в уравнениях такого типа указывают не только химический состав и количество соответствующих веществ, но и обозначают их энтальпии (или внутренние энергии, когда реакция идет при постоянном объеме). Предыдущее уравнение означает, например, что сумма энтальпий газообразных водорода и кислорода больше энтальпии образовавшейся жидкой воды на 287 килоджоулей. Для большей определенности принято заключать химический символ твердого вещества в квадратные, жидкого — в круглые и газообразные — в фигурные скобки. Так, $[H_2O]$, (H_2O) и $\{H_2O\}$ означают энтальпии соответственно моля льда, жидкой воды и водяного пара. В этих обозначениях предыдущее уравнение запишется так:

$$\{\mathrm{H_2}\} + \frac{1}{2}\,\{\mathrm{O_2}\} = (\mathrm{H_2O}) + 287\ \text{кДж}.$$

3. С уравнениями такого типа можно обращаться как с обычными алгебраическими уравнениями. Они очень удобны при термохимических расчетах. Ввиду закона Гесса они позволяют, например, рассчитывать тепловые эффекты таких реакций, которые трудно или невозможно осуществить в чистом виде. Так, теплота образования газообразной окиси углерода из твердого углерода и кислорода не может быть непосредственно измерена по той простой причине, что углерод никогда не сгорает целиком в окись углерода, а всегда с образованием некоторого количества двуокиси. Для ее определения измеряют, во-первых, теплоту полного сгорания твердого углерода и получают

$$[\mathrm{C}] + \{\mathrm{O_2}\} = \{\mathrm{CO_2}\} + 394\ \text{кДж}.$$

Во-вторых, измеряют теплоту сгорания окиси углерода в двуокись:

$$\{\mathrm{CO}\} + \frac{1}{2}\,\{\mathrm{O_2}\} = \{\mathrm{CO_2}\} + 283\ \text{кДж}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, находим искомую теплоту образования окиси углерода:

$$[\mathrm{C}] + \frac{1}{2}\,\{\mathrm{O_2}\} = \{\mathrm{CO}\} + 111\ \text{кДж}.$$

§ 18. Теплоемкость

1. *Теплоемкостью тела C называется отношение бесконечно малого количества теплоты δQ, полученного телом, к соответствующему приращению dT его температуры*:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \tag{18.1}$$

Когда масса тела равна единице, теплоемкость называют *удельной* — ее мы будем обозначать малой буквой c. Более удобны *молярная теплоемкость*. Так называют теплоемкость одного моля вещества. Эту величину мы будем обозначать буквой C.

Приращение температуры dT не определяет еще полностью того бесконечно близкого состояния, в которое переходит система из заданного состояния. Рассмотрим, например, физически однородное тело, состояние которого полностью определяется двумя параметрами, в качестве которых можно взять объем и температуру. Пусть исходное состояние изображается точкой $M(V, T)$ (рис. 16). Проведем прямую RS, параллельную оси объемов и отстоящую от точки M на dT. Все точки этой прямой изображают состояния с одной и той же температурой $T + dT$, но с различными объемами. Система из состояния M может перейти в различные бесконечно близкие состояния $R, N, S, \ldots$, лежащие на этой прямой. Всем этим переходам соответствует одно и то же повышение температуры, но, вообще говоря, различные количества теплоты δQ. Будут разными и теплоемкости системы при таких переходах. Поэтому теплоемкость есть характеристика не одного какого-либо состояния системы, а двух бесконечно близких состояний ее, из которых одно является начальным, а другое конечным. Вместо двух бесконечно близких состояний можно задать одно из них и направление пути перехода системы в бесконечно близкое состояние. Таким образом, теплоемкость не есть функция состояния тела, а является характеристикой *бесконечно малого процесса*, совершаемого телом.

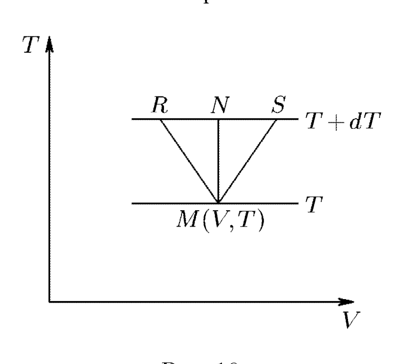


Рис. 16

2. Придадим этим рассуждениям количественную форму. На основании формул (18.1) и (15.5) можно написать

$$C = \frac{dU + P\,dV}{dT}.$$

Так как

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

то

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\frac{dV}{dT}. \tag{18.2}$$

Объем V зависит не только от температуры T, но и от давления P. В зависимости от того, как меняется давление, отношение dV/dT может принять любое значение. Чтобы придать выражению (18.2) однозначный смысл, надо фиксировать значение этого отношения. Иными словами, надо указать в плоскости VT направление пути,

по которому система переходит в бесконечно близкое состояние. Так как это направление может быть любым, то теплоемкость C, вообще говоря, может принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$. В частности, для изотермического процесса $C = \pm\infty$, так как в этом случае $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$. Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$, $C = 0$.

Особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, обозначаемые символами C_V и C_P. Если объем остается постоянным, то $dV = 0$, и, следовательно,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{18.3}$$

Если же постоянно давление, то отношение dV/dT переходит в частную производную $(\partial V/\partial T)_P$. В этом случае формула (18.2) дает

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{18.4}$$

Для разности теплоемкости $C_P - C_V$ получаем

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{18.5}$$

Можно написать выражение для C_P, которым часто пользуются. Если процесс протекает при постоянном давлении, то на основании определения энтальпии $\delta Q = dI$. Поэтому

$$C_P = (\partial I/\partial T)_P. \tag{18.6}$$

3. Формулы (18.3) и (18.6) позволяют установить зависимость теплового эффекта реакции от температуры. С этой целью продифференцируем уравнения (17.1) и (17.2) по температуре и используем формулы (18.3) и (18.6). В результате придем к соотношениям

$$dW_V/dT = (C_V)_1 - (C_V)_2, \tag{18.7}$$

$$dW_P/dT = (C_P)_1 - (C_P)_2. \tag{18.8}$$

Здесь буквой C с соответствующими индексами обозначены теплоемкости всей системы до и после реакции.

§ 19. Внутренняя энергия идеального газа. Закон Джоуля

1. Чтобы из общих термодинамических соотношений, установленных в предыдущих параграфах, можно было получить конкретные результаты, надо знать, во-первых, уравнение состояния

$$f(P, V, T) = 0. \tag{19.1}$$

Во-вторых, надо знать внутреннюю энергию тела как функцию параметров, определяющих его состояние, например

$$U = U(V, T). \tag{19.2}$$

Зависимость типа (19.2) называется *калорическим* (или *калориметрическим*) *уравнением состояния*, в отличие от зависимости типа (19.1), называемой *термическим уравнением состояния*. Оба эти уравнения не могут быть получены теоретически методами формальной термодинамики. Формальная термодинамика заимствует их из опыта.

2. Рассмотрим прежде всего приложения первого начала термодинамики к идеальным газам. Термическим уравнением состояния таких газов является уравнение Клапейрона–Менделеева. Для одного моля газа оно имеет вид

$$PV = RT.$$

Чтобы получить калорическое уравнение состояния, исследуем сначала, как зависит внутренняя энергия U от объема газа V.

Первый опыт, позволяющий в принципе дать приближенный ответ на этот вопрос, был поставлен Гей-Люссаком, хотя сам Гей-Люссак не уяснил его значение и не сделал из него надлежащих выводов. Два медных сосуда A и B одинаковых объемов (рис. 17) были соединены трубкой с краном C. Сосуд A был наполнен воздухом, сосуд B — откачан. При открытии крана C воздух из A устремлялся в B. Гей-Люссак наблюдал, что температура воздуха в A несколько понижалась, а в B — повышалась. Такое изменение температуры объясняется тем, что воздух в A при расширении совершал работу и на это затрачивал часть своей внутренней энергии. При достижении теплового равновесия между сосудами A и B в них устанавливалась одна и та же температура, равная первоначальной температуре воздуха в сосуде A. Какой вывод следует сделать из результата опыта? Весь воздух был заключен в жесткую оболочку, состоящую из стенок сосудов A и B и соединительной трубки. Внешняя работа не производилась. Тепло из окружающей среды, если и подводилось, то за время опыта было пренебрежимо мало. Поэтому внутренняя энергия воздуха в системе измениться не могла. Опыт показал, что температура газа не изменилась, тогда как объем его удвоился. Отсюда можно сделать вывод, что при неизменной температуре внутренняя энергия газа не зависит от его объема. Опыт в измененном виде был повторен Джоулем. В одном из сосудов находился воздух под давлением 22 атм, другой сосуд был откачан. Оба сосуда погружались в воду, перемешиваемую во время опыта, чтобы температура ее во всех частях была одной и той же. При открывании крана C воздух перетекал из одного сосуда в другой. Однако никакого изменения температуры окружающей воды не наблюдалось.

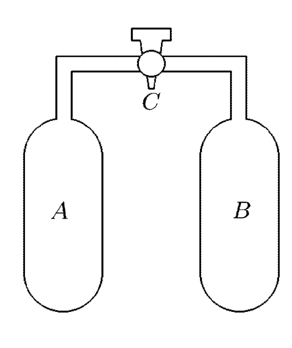


Рис. 17

3. Опыты Гей-Люссака и Джоуля не обладали достаточной чувствительностью. Причина малой точности этих опытов состоит, главным образом, в том, что теплоемкость воздуха была мала по сравнению с теплоемкостью сосудов и воды в калориметре. Вследствие этого малые изменения температуры было трудно обнаружить. Безупречные экспериментальные исследования были выполнены совместно Джоулем и В. Томсоном в течение десятилетия 1852–1862 гг. Эти классические исследования позволили ответить не только на вопрос о зависимости внутренней энергии газа от объема. Их значение много шире. Было открыто важное физическое явление, получившее название *эффекта Джоуля–Томсона.*

В опытах Джоуля и Томсона бралась цилиндрическая трубка, окруженная теплоизолирующим материалом. В середине трубки между двумя металлическими сетками MN и $M'N'$ (рис. 18) помещалась пробка из плотной ваты или очесов шелка. Исследуемый газ под действием разности давлений медленно протекал через пробку. Благодаря наличию пробки течение газа было спокойным, т. е. не возникало никаких турбулентных движений. Кроме того, пробка обеспечивала медленность течения, при котором кинетической энергией газа как величиной, пропорциональной квадрату скорости, можно было полностью пренебречь. В этих условиях в каждый момент времени газ по обе стороны пробки находился в термодинамически равновесных состояниях. Наличие тепловой защиты делало процесс течения адиабатическим. Давления газа по разные стороны пробки P_1 и P_2 поддерживались постоянными. Пробка и газ во время процесса обменивались между собой теплотой. Но когда процесс становился стационарным, теплообмен прекращался, физическое состояние пробки, а потому и ее внутренння энергия оставались неизменными. При стационарном течении по одну сторону пробки устанавливалась постоянная температура газа T_1, а по другую — постоянная температура T_2. Эти температуры и измерялись в опыте. Стационарное течение газа через пробку называется *процессом Джоуля–Томсона*, а изменение температуры газа при таком течении — *эффектом Джоуля–Томсона.* Несмотря на медленность течения, этот процесс неквазистатичен, так как в системе в целом нет термодинамического равновесия.

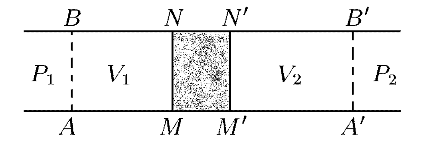


Рис. 18

4. Выделим мысленно по левую сторону пробки объем газа V_1, занимающий пространство $ABNM$. После прохождения через пробку выделенная порция газа займет пространство $M'N'B'A'$ с объемом V_2. Применим к ней первое начало термодинамики. Граница AB переходит в положение MN. При этом над газом производится работа $P_1 \cdot S \cdot AM = P_1 V_1$ (S — площадь поперечного сечения трубки). Граница же $M'N'$ переходит в положение $A'B'$, и газ производит внешнюю

работу $P_2 \cdot S \cdot M'A' = P_2V_2$. Полная работа, совершаемая газом, равна $A = P_2V_2 - P_1V_1$. Теплоты газ не получал, так как стенки трубки — адиабатические. Физическое состояние пробки и ее внутреняя энергия остались неизменными. Поэтому, обозначая внутреннюю энергию выделенной массы газа через U, можно написать

$$U_2 - U_1 + A = 0,$$

или

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2.$$

По определению энтальпии $I = U + PV$. Поэтому последнее равенство означает, что в *процессе Джоуля–Томсона энтальпия I газа не меняется*:

$$I_1 = I_2. \tag{19.3}$$

5. Следствия из этого соотношения, являющегося основным в теории эффекта Джоуля–Томсона, могут быть выведены только с помощью второго начала термодинамики. Они будут рассмотрены в § 46 и 104. Сейчас же мы ограничимся более скромной целью. Используя результаты опытов Джоуля–Томсона, найдем зависимость внутренней энергии идеального газа от его объема.

На опыте измерялись температуры газа по обе стороны пробки при стационарном течении его. Джоуль и Томсон нашли, что температура всех исследуемых газов немного понижалась, за исключением водорода, для которого она несколько повышалась. Разность температур $T_2 - T_1$ была тем меньше, чем лучше выполнялось уравнение Клапейрона–Менделеева $PV = RT$, т. е. чем ближе газ следовал законам идеальных газов. Отсюда можно заключить, что для идеальных газов $T_1 = T_2$. А так как по закону Бойля–Мариотта $P_1V_1 = P_2V_2$, то уравнение (19.2) дает $U_1 = U_2$ или

$$U(T, V_1) = U(T, V_2). \tag{19.4}$$

Таким образом, *внутренняя энергия идеального газа при неизменной температуре не зависит от его объема*. Иными словами, *для идеального газа U есть функция только температуры*. Этот опытный факт называется *законом Джоуля*. В дальнейшем (см. § 34) будет показано, что с помощью второго начала термодинамики закон Джоуля можно вывести теоретически из уравнения Клапейрона. Однако вид функции

$$U = U(T) \tag{19.5}$$

не может быть установлен методами формальной термодинамики. Эта функция может быть только выражена через теплоемкость C_V идеального газа. В самом деле, для любого тела величина C_V определяется выражением (18.3). А так как для идеального газа U от V не зависит, то в этом случае

$$C_V = dU/dT. \tag{19.6}$$

Отсюда следует, что сама *теплоемкость* C_V *идеального газа не зависит от объема, а является функцией только температуры.* Поэтому для идеального газа

$$U = \int_V (T)\, dT. \tag{19.7}$$

Опыт показывает, что во многих случаях C_V в широких температурных интервалах остается почти постоянной. Это имеет место для таких газов, как водород, гелий, аргон, неон, азот, кислород и пр., начиная с температур порядка 100 К до температур порядка 1000 К. Если совсем пренебречь зависимостью C_V от температуры, то вместо (19.7) можно написать более простую формулу

$$U = C_V T. \tag{19.8}$$

Как показывает опыт и молекулярно-кинетическая теория, для одноатомных газов $C_V \approx 3$ кал/(моль · К), для двухатомных $C_V \approx 5$ кал/(моль · К), для многоатомных $C_V \approx 6$ кал/(моль · К).

ЗАДАЧИ

1. Доказать, что энтальпия идеального газа не зависит от давления, а является функцией только его температуры.

2. Если начальные и конечные продукты реакции являются идеальными газами, то тепловой эффект реакции W_V не зависит от объемов газов, а W_P — от их давлений до и после реакции. Обе эти величины зависят только от температур газов до и после реакции. Доказать.

3. Показать, что внутренняя энергия воздуха в помещении не зависит от температуры, если давление наружного воздуха остается постоянным. Воздух считать идеальным газом.

Указание. Представить внутреннюю энергию в виде $U = C_V(PV/R)$.

§ 20. Уравнение Роберта Майера

1. Применим формулу (18.5) к идеальному газу. По закону Джоуля $(\partial U/\partial V)_T = 0$, из уравнения Клапейрона–Менделеева следует $(\partial V/\partial T)_P = R/P$. Поэтому указанная формула дает

$$C_P - C_V = R. \tag{20.1}$$

Это важное соотношение называется *уравнением Роберта Майера.*

Приведем еще один вывод уравнения (20.1). Пусть один моль идеального газа находится в цилиндре с поршнем. Закрепив поршень, повысим температуру газа на dT. Так как объем газа остается постоянным, то количество теплоты, необходимое для такого нагревания, $\delta_V Q = C_V dT$. А так как при этом не производится работа, то это количество теплоты равно приращению внутренней энергии газа:

$$C_V\, dT = dU. \tag{20.2}$$

Произведем теперь с тем же газом другой опыт. Пусть начальное состояние (T, V) будет тем же самым, что и в предыдущем опыте,

но поршень не закреплен, а может свободно перемещаться под постоянным внешним давлением P. По определению теплоемкости C_P для повышения температуры газа на dT потребуется теплота $\delta_P Q = C_P\,dT$. При этом газом будет совершена работа $\delta A = P\,dV$. Так как давление постоянно, то эту величину можно записать в виде $\delta A = d(PV) = d(RT) = R\,dT$. А так как внутренняя энергия газа зависит только от температуры, то она изменится на столько же, на сколько и в предыдущем опыте. Таким образом, во втором опыте

$$C_P dT = dU + R\,dT.$$

Подставив вместо dU выражение (20.2), мы снова придем к формуле (20.1).

Последний вывод особенно ясно показывает, что различие между C_P и C_V в случае идеального газа обусловлено только работой, которую совершает газ при расширении против постоянного внешнего давления. Важно подчеркнуть, что вывод использует закон Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от занимаемого им объема.

2. Измерив теплоемкости C_P и C_V газа, можно вычислить *механический эквивалент теплоты*. Для этого можно воспользоваться уравнением Майера (20.1). Измеряя количество теплоты в калориях, можно на опыте найти разность $C_P - C_V$ в тепловых единицах. С другой стороны, газовую постоянную R можно измерить в механических единицах. Если пользоваться 20-градусной калорией, то измерения дают

$$C_P - C_V = 1{,}986 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}, \quad R = 8{,}314 \cdot 10^7 \text{ эрг/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Приравнивая эти две величины, получаем

$$1 \text{ кал} = 4{,}18 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 4{,}18 \text{ Дж}.$$

Именно таким путем в 1842 г. механический эквивалент теплоты был вычислен теоретически немецким врачом Робертом Майером — одним из основоположников механической теории теплоты и первого начала термодинамики. Правда, найденное им значение механического эквивалента было заметно меньше истинного, что объясняется неточными значениями теплоемкостей воздуха C_P и C_V, которыми он располагал. Впервые достаточно точное значение механического эквивалента теплоты было определено в классических опытах Джоуля, начатых в 1847 г. Эти опыты общеизвестны, и нет необходимости останавливаться на их описании. Последующие измерения уточнили значение C_P и C_V для газов. Пользуясь этими значениями, было показано, что метод Майера, метод Джоуля и другие прямые методы, аналогичные методу Джоуля, приводят к одинаковым значениям механического эквивалента теплоты. Это было бы не так, если бы энергия идеального газа, помимо его температуры, зависела еще от объема. Поэтому отмеченное совпадение может служить одним из экспериментальных подтверждений закона Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от его объема.

§ 21. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона

1. *Процесс, происходящий без подвода и отвода теплоты, называется адиабатическим.* Рассмотрим, как связаны между собой параметры, определяющие состояние идеального газа, когда газ совершает квазистатический адиабатический процесс. Полагая в уравнении (15.5) $\delta Q = 0$, $dU = C_V dT$, получим

$$C_V dT + P\,dV = 0.$$

Из уравнения Клапейрона–Менделеева

$$dT = \frac{d(PV)}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{C_P - C_V}.$$

Исключая dT, получим

$$C_P P\,dV + C_V V\,dP = 0.$$

Введем обозначение

$$\gamma = C_P/C_V. \tag{21.1}$$

Тогда

$$\gamma P\,dV + V\,dP = 0. \tag{21.2}$$

Таково дифференциальное уравнение квазистатического адиабатического процесса для идеального газа. Теплоемкости C_P и C_V для идеальных газов могут зависеть от температуры. Но во многих случаях они остаются практически постоянными в широких температурных интервалах. Если это так, то постоянно также и их отношение γ. Тогда уравнение (21.2) легко интегрируется и дает

$$PV^\gamma = \text{const}. \tag{21.3}$$

Это уравнение называется *уравнением Пуассона* (1781–1840). Оно является уравнением *адиабаты*, т. е. кривой, графически изображающей квазистатический адиабатический процесс. Величина γ называется *адиабатической постоянной*. Поскольку $PV = RT$, уравнение адиабаты можно записать еще в двух видах:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \tag{21.4}$$

$$P^{\gamma-1}/T^\gamma = \text{const}. \tag{21.5}$$

Так как $\gamma > 1$, то из (21.4) следует, что при адиабатическом сжатии газ нагревается, а при адиабатическом расширении — охлаждается. На этом основано явление *пневматического огнива* (см. § 13). Это явление находит применение в дизелях, где воспламенение горючей смеси осуществляется путем адиабатического сжатия. Нагревание газа при адиабатическом сжатии объясняется тем, что во время сжатия над газом производится работа, которая идет на увеличение его внутренней энергии. А так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то это увеличение внутренней энергии проявляется в повышении его температуры. Аналогично объясняется и охлаждение газа при адиабатическом расширении.

2. Уравнения адиабаты (21.3)–(21.5) относятся только к квазистатическому адиабатическому процессу. Для неквазистатических адиабатических процессов эти уравнения неприменимы. Рассмотрим, например, цилиндр с адиабатическими стенками, разделенный на две равные половины адиабатической перегородкой. Пусть газ вначале занимал одну из этих половин. Если внезапно убрать перегородку, то произойдет адиабатический процесс расширения газа в пустоту. Этот процесс не квазистатический. Сначала возникает резко неравновесное состояние, сопровождающееся весьма бурными и сложными макроскопическими движениями газа. Затем эти макроскопические движения затухнут из-за внутреннего трения, их кинетическая энергия перейдет во внутреннюю энергию. В конце концов установится равновесное состояние, в котором газ будет занимать весь объем цилиндра при постоянной плотности и температуре. В ходе процесса газ не совершил никакой работы, тепло к нему не подводилось, а потому внутренняя энергия газа осталась без изменения. Отсюда на основании закона Джоуля можно заключить, что в конечном состоянии температура газа будет такой же, как в начале процесса. Было бы ошибочным применять к начальному и конечному состояниям газа уравнение адиабаты, например (21.4). Если это сделать, то мы пришли бы к ошибочному выводу, что в описанном адиабатическом процессе газ должен охлаждаться.

Разумеется, если отступления от неравновесности невелики, то можно пользоваться уравнением адиабаты и для не вполне равновесных процессов. Такие условия выполняются, например, в опытах Клемана и Дезорма (см. § 22) по определению адиабатической постоянной газа γ, а также в обычных звуковых волнах, распространяющихся в газах.

ЗАДАЧИ

1. Процесс, происходящий при постоянной теплоемкости, называется *политропическим*, а кривая, являющаяся его графическим изображением, — *политропой*. Найти уравнение политропы для идеального газа, если молярная теплоемкость его в политропическом процессе равна C.

Ответ. $TV^{n-1} = \text{const}$ или $PV^n = \text{const}$; $n = (C - C_P)/(C - C_V)$. Постоянная n называется *показателем политропы*.

2. При каких значениях показателя политропы идеальный газ нагревается при сжатии, а при каких охлаждается?

Ответ. Нагревается при $n > 1$, охлаждается при $n < 1$.

3. Нагревается или охлаждается идеальный газ, если он расширяется при постоянном давлении?

4. Вычислить работу одного моля идеального газа в политропическом процессе, если объем газа изменяется от начального значения V_1 до конечного V_2.

Ответ. $A = \dfrac{P_1V_1^n}{1-n}\,(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) = \dfrac{P_2V_2^n}{1-n}\,(V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$.

5. Путем предельного перехода $n \to 1$ получить из предыдущей формулы выражение для работы идеального газа при изотермическом процессе.

6. На диаграмме PV (рис. 19) через производную точку проведена изотерма TT и адиабата SS для идеального газа, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Показать, что политропе, проходящей через ту же точку и лежащей в заштрихованной области, соответствует отрицательная теплоемкость, а политропе в незаштрихованной области — положительная.

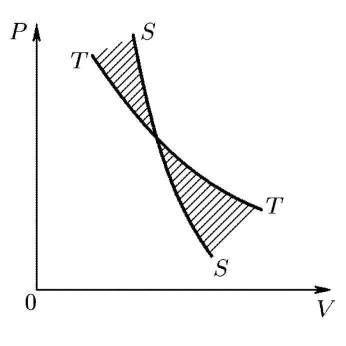


Рис. 19

7. Идеальный газ находится в эластичной адиабатической оболочке под давлением P_1, имея температуру T_1. Определить температуру газа T_2, которая установится после того, как внешнее давление на газ скачкообразно изменится до P_2. Сравнить изменение температуры в этом процессе с изменением, которое получилось бы, если бы адиабатический процесс проходил квазистатически.

Решение. При переходе из начального состояния (объем V_1, температура T_1) в конечное (объем V_2, температура T_2) внешнее давление совершает над газом работу $A_{\text{внеш}} = P_2(V_1 - V_2)$, которая идет на приращение внутренней энергии $U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$. Применяя уравнение Клапейрона–Менделеева $PV = RT$, а также соотношение $C_P - C_V = R$, после несложных преобразований получим

$$T_2 = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma}\,\frac{P_2 - P_1}{P_1}\right)T_1.$$

При квазистатическом адиабатическом процессе, как следует из (21.5),

$$T_2^{\text{квст}} = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

В первом случае T_2 меняется линейно, а во втором по степенному закону с изменением P_2, причем в бесконечно малой окрестности точки P_1 оба изменения идут одинаково быстро. А так как $0 < (\gamma - 1)/\gamma < 1$, то всегда $T_2^{\text{квст}} < T_2$. Значит, повышение температуры при внезапном адиабатическом расширении меньше, чем при квазистатическом адиабатическом процессе.

8. В длинной вертикальной цилиндрической трубке, закрытой с нижнего конца, может ходить без трения поршень, масса M которого велика по сравнению с массой газа, заключенного внутри трубки. В положении равновесия расстояние между поршнем и дном трубки равно l_0. Определить период малых колебаний, которые возникнут при отклонении поршня из положения равновесия, в предположении, что они являются изотермическими, а газ идеальным. Площадь поперечного сечения трубки равна S, нормальное атмосферное давление P_0. Рассмотреть предельный случай, когда $P_0 = 0$.

Ответ. $T = 2\pi\sqrt{\dfrac{Ml_0}{Mg + P_0S}}$.

В предельном случае, когда $P_0 = 0$, $T = 2\pi\sqrt{l_0/g}$, т. е. период колебаний совпадает с периодом математического маятника длины l_0.

9. Решить предыдущую задачу в предположении, что колебания — адиабатические. Будет ли сказываться на результате зависимость адиабатической постоянной газа γ от температуры?

Ответ. $T = 2\pi\sqrt{\dfrac{1}{\gamma}\,\dfrac{Ml_0}{Mg + P_0S}}$.

Формула верна и в том случае, когда γ зависит от температуры, так как для ее получения используется уравнение адиабаты в дифференциальной форме. В предельном случае, когда $P_0 = 0$, $T = 2\pi\sqrt{\frac{1}{\gamma}\frac{l_0}{g}}$.

§ 22. Определение C_P/C_V методом Клемана и Дезорма

Клеман (1779–1842) и Дезорм (1777–1862) в 1819 г. предположили и осуществили следующий метод измерения отношения теплоемкостей $\gamma = C_P/C_V$ для газов. Стеклянный баллон вместимостью в несколько литров (рис. 20) наполняется исследуемым газом при атмосферном давлении. С помощью насоса в баллон дополнительно накачивается небольшая порция того же газа, затем кран K_1 закрывается. Спустя короткое время температура газа в баллоне сравняется с температурой окружающего воздуха. После этого водяным манометром измеряют давление газа в баллоне. Обозначим это давление через P_1, а температуру газа через T_0. Затем на короткое время открывают кран K_2. При открытом кране K_2 часть газа выйдет из баллона, и его давление P_0 сравняется с атмосферным. При этом газ, оставшийся в баллоне, адиабатически расширится, совершив работу против давления окружающего воздуха. Вследствие этого его температура понизится до некоторого значения T. Во все время этого кратковременного процесса кран K_2 открыт. Затем кран K_2 быстро закрывается, и газ начинает медленно нагреваться, пока его температура не сравняется с температурой T_0 окружающего воздуха. Пусть давление газа в этот момент равно P_2. По измеренным давлениям P_1, P_2, P_0 можно вычислить отношение теплоемкостей $\gamma = C_P/C_V$.

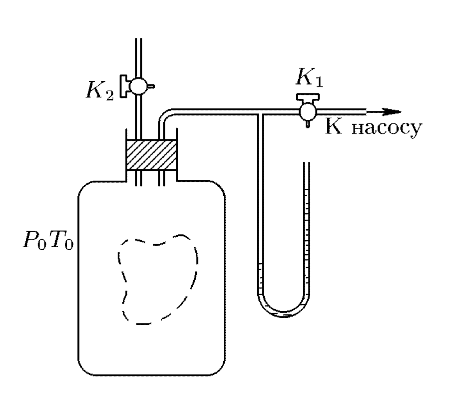


Рис. 20

Для этого мысленно выделим внутри нашего баллона произвольную порцию газа, ограниченную замкнутой поверхностью. Эта поверхность на рис. 20 изображена штриховой линией. Она играет роль оболочки, в которую заключена рассматриваемая порция газа. В различных процессах газ, заключенный в эту «оболочку», будет расширяться и сжиматься, совершая работу против давления окружающего газа и обмениваясь с ним теплотой. Поскольку кинетическая энергия возникающего макроскопического движения невелика, эти процессы могут рассматриваться как квазистатические. В моменты отсчета

давления параметры, характеризующие состояние газа внутри «оболочки», имеют следующие значения:

состояние 1: $P_1\,T_0\,V_1$,

состояние 2: $P_0\,T\,V_2$,

состояние 3: $P_2\,T_0\,V_2$.

Разности давлений $P_1 - P_0$ и $P_2 - P_1$ в сотни и тысячи раз меньше атмосферного давления P_0, а потому для упрощения вычислений с этими разностями можно обращаться как с бесконечно малыми дифференциалами. То же относится и к соответствующим изменениям объема выделенной порции газа. Переход газа из состояния 1 в состояние 2 совершается адиабатически, а потому соответствующие изменения давления и объема связаны уравнением адиабаты (21.2). Полагая в нем $dV = V_2 - V_1$, $dP = P_0 - P_1$, можно написать

$$\gamma P(V_2 - V_1) + V(P_0 - P_1) = 0.$$

В состояниях же 1 и 3 температуры газа одинаковы, а потому в этих состояниях произведение PV одно и то же. Следовательно, соответствующие изменения давления и объема связаны соотношением $P\,dV + V\,dP = 0$, или

$$P(V_2 - V_1) + V(P_2 - P_1) = 0.$$

Из этого соотношения совместно с предыдущим получаем

$$\gamma = \frac{P_1 - P_0}{P_1 - P_2}. \tag{22.1}$$

В эту формулу входит отношение давлений, а потому безразлично, в каких единицах измерять изменения давления. Проще всего разности давлений измерять в миллиметрах водяного столба с помощью манометра, как это показано на рис. 20.

ЗАДАЧА

Предполагая, что адиабатическая постоянная γ не зависит от температуры, обобщить формулу (22.1), не вводя предположения о малости разности давлений $P_1 - P_0$ и $P_1 - P_2$.

Ответ. $\gamma = \dfrac{\ln(P_1/P_0)}{\ln(P_1/P_2)}$.

При выводе формулы (22.1) использовалось уравнение адиабаты в дифференциальной форме (21.2), а потому формула справедлива не только в том случае, когда отношение γ постоянно, но и в тех случаях, когда оно меняется при изменении температуры. По этой причине мы и отдали предпочтение уравнению адиабаты в дифференциальной форме и не пользовались при выводе уравнением в интегральной форме (21.3), предполагающей постоянство отношения γ.

§ 23. Скорость звука в газах

1. В механике (см. т. I, § 85) выводится следующая формула для скорости распространения звука в газах:

$$c = \sqrt{dP/d\rho}, \tag{23.1}$$

где ρ — плотность газа. Но давление P зависит не только от ρ, а также и от температуры T. Поэтому надо указать, в каком смысле понимается производная $dP/d\rho$. Ньютон считал, что давление связано с плотностью законом Бойля–Мариотта: $P/\rho = \text{const}$. Это соответствует предположению, что разности температур между сгущениями и разряжениями воздуха в звуковой волне мгновенно выравниваются, так что распространение звука есть изотермический процесс. Если верно это предположение, то под $dP/d\rho$ следует понимать частную производную $(\partial P/\partial \rho)_T$. Тогда формула (23.1) перейдет в *формулу Ньютона*

$$c_\text{N} = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}, \tag{23.2}$$

где μ — молярная масса газа, а индекс N указывает, что скорость звука вычислена по формуле Ньютона. Полагая для воздуха $\mu = 28{,}8$; $T = 273$ К, получаем по формуле (23.2): $c_\text{N} = 280$ м/с, тогда как опыт дает $c = 330$ м/с.

2. Расхождение было устранено Лапласом (1749–1827). Он указал, что колебания плотности и связанные с ними колебания температуры в звуковой волне происходят настолько быстро, а теплопроводность воздуха настолько мала, что для таких процессов теплообмен не играет никакой роли. Разности температур между сгущениями и разрежениями воздуха в звуковой волне не успевают выравниваться, так что распространение звука можно считать адиабатическим процессом. В таком случае надо пользоваться не уравнением изотермы, а уравнением адиабаты (21.2). Если в это уравнение вместо объема V ввести плотность $\rho \sim 1/V$, то оно перейдет в уравнение

$$\gamma P\, d\rho - \rho\, dP = 0, \tag{23.3}$$

откуда для адиабатического процесса

$$\frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_\text{ад} = \gamma\,\frac{P}{\rho} = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T. \tag{23.4}$$

Поэтому вместо формулы Ньютона (23.2) получается *формула Лапласа*

$$c_\text{L} = \sqrt{\gamma\,\frac{P}{\rho}} = c_\text{N}\sqrt{\gamma}. \tag{23.5}$$

Она дает для скорости звука величину в $\sqrt{\gamma}$ раз большую, чем формула Ньютона. Измерения γ для воздуха привели к результату $\gamma = 1{,}4$. Поэтому согласно формуле Лапласа при $T = 273$ К скорость звука в воздухе должна быть

$$c = 280\sqrt{1{,}4} = 380 \text{ м/с},$$

что находится в хорошем согласии с опытом.

3. На формулах Ньютона и Лапласа основан второй удобный метод экспериментального измерения отношения теплоемкостей γ, превосходящий по точности метод Клемана и Дезорма. Экспериментально измеряется скорость звука c в исследуемом газе. Значение γ вычисляется

по формуле
$$\gamma = (c/c_{\mathrm{N}})^2, \tag{23.6}$$
где c_{N} — так называемая *ньютонова скорость звука*, т. е. величина, определяемая формулой (23.2). Величина же, определяемая формулой (23.5), называется *лапласовой скоростью звука.*

ЗАДАЧА

Показать, что соотношение (23.5) между скоростью звука, рассчитанной по формуле Лапласа (адиабатической) и Ньютона (изотермической), справедливо для любого физически однородного изотропного вещества.

Решение. Для адиабатического процесса $du + P\,dv = 0$, где u и v — удельные значения внутренней энергии и объема вещества. Взяв за независимые переменные P и v, получаем
$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv = -P\,dv,$$
а затем
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = -\frac{(\partial u/\partial v)_P + P}{(\partial u/\partial P)_v}.$$

Если объем v поддерживается постоянным, то остается только одна независимая переменная, от которой зависят все остальные величины. Таковой является либо P, либо T. Рассматривая $u(P)$ как сложную функцию $u[T(P)]$ и дифференцируя, получим
$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$$
или, используя соотношения (8.4) и (18.3), запишем
$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = -c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$
Поступая аналогично, находим
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + P =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P.$$
После соответствующей подстановки получим
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = \frac{c_P}{c_v}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T. \tag{23.7}$$
Соотношения (23.4) и (23.5) являются следствиями формулы (23.7), если ввести плотность $\rho = 1/v$.

§ 24. Замечания относительно экспериментальных методов определения C_P и C_V для газов

Для идеальных газов значением величины $\gamma = C_P/C_V$ однозначно определяются их теплоемкости C_P и C_V, так как в случае идеальных газов эти теплоемкости связаны дополнительным соотношением
$$C_P - C_V = R. \tag{24.1}$$

Разрешая эти уравнения относительно C_P и C_V, находим

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \tag{24.2}$$

Детальное описание методов измерения теплоемкостей газов C_P и C_V не входит в задачи нашего курса. Поэтому ограничимся только одним замечанием. Непосредственное измерение на опыте C_V затруднительно, так как при постоянном V масса газа, а следовательно, и его теплоемкость всегда малы по сравнению со значением соответствующих величин для калориметра. На опыте удобнее измерять теплоемкость C_P и адиабатическую постоянную γ, а теплоемкость C_V вычислять по формуле $C_V = C_P/\gamma$.

Для измерения C_P исследуемый газ, нагретый до определенной температуры, заставляют протекать через спиральную металлическую трубку (змеевик), опущенную в воду калориметра (рис. 21). На одном конце змеевика поддерживаются постоянными давление P_1 и температура T_1 газа. На выходе змеевика поддерживается постоянным давление P_2 и измеряется температура газа T_2. Температура T_2 ниже T_1, так как при прохождении через змеевик газ отдает тепло воде калориметра. Обычно при прохождении через змеевик газ успевает охладиться и принять температуру воды в калориметре. Через змеевик можно пропустить большую массу газа и заметно нагреть воду в калориметре. Благодаря этому отпадает отмеченная выше трудность, встречающаяся при прямых измерениях теплоемкости C_V. По повышению температуры воды в калориметре можно определить количество теплоты, полученное калориметром. Обозначим это количество теплоты через Q. Эта же величина, взятая с противоположным знаком, дает количество теплоты, полученное газом, прошедшим через змеевик. Для упрощения расчета предположим, что через змеевик прошел один моль газа. Считая газ идеальным, вычислим работу A, совершенную им. Она равна $A = P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1)$. Приращение внутренней энергии газа $U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$. Подставляя эти величины в уравнение $-Q = U_2 - U_1 + A$, получим

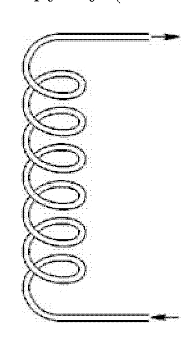


Рис. 21

$$Q = (C_V + R)(T_1 - T_2),$$

или на основании уравнения Майера (24.1)

$$Q = C_P(T_1 - T_2).$$

Отсюда легко вычислить искомую теплоемкость C_P.

§ 25. Уравнение Бернулли

1. Уравнение Бернулли было выведено в § 94 первого тома нашего курса. Однако там мы могли рассмотреть движение только несжимаемых жидкостей. Исследование движений сжимаемых жидкостей

и газов существенно опирается на законы термодинамики. Поэтому мы дополним материал первого тома термодинамическими соображениями.

Уравнение Бернулли относится к ламинарному стационарному течению идеальной жидкости. Жидкость понимается здесь в обобщенном смысле — газ считается частным случаем сжимаемой жидкости. Идеальность жидкости понимается в *гидродинамическом смысле*. Это значит, что, каково бы ни было движение жидкости, в ней никогда не возникают тангенциальные силы вязкости; взаимодействие между соприкасающимися элементами жидкости осуществляется исключительно с помощью нормальных сил давления. Кроме того, мы совершенно пренебрежем теплообменом между различными частями жидкости, считая его малым. По отношению к любой движущейся части жидкости окружающая жидкость играет роль адиабатической оболочки. Наше исследование относится поэтому к *адиабатическому ламинарному течению идеальной сжимаемой жидкости*.

2. Движущаяся жидкость, конечно, не является равновесной термодинамической системой. Однако если скорость макроскопического движения жидкости не очень быстро меняется в пространстве и во времени, то жидкость можно мысленно разбить на достаточно малые макроскопические части, каждая из которых, как целое, движется с определенной макроскопической скоростью v и внутреннее состояние которой может быть охарактеризовано теми же параметрами, что и в состоянии термодинамического равновесия, — температурой, давлением и плотностью. Эти параметры связаны между собой уравнением состояния $f(T, R, \rho) = 0$. Кроме того, между ними существует дополнительная связь, выражающая адиабатичность течения. В случае идеального газа, например, эта связь выражается соотношением (21.2) или при постоянном γ — соотношением $P = \text{const} \cdot \rho^{\gamma}$. В других случаях условие адиабатичности течения не может быть записано в столь простой форме. Но во всех случаях при адиабатическом течении, ввиду наличия уравнения состояния, из трех параметров T, P, ρ независимым остается только один, например плотность.

3. Уравнение Бернулли утверждает, что при стационарном ламинарном течении идеальной жидкости величина $\varepsilon + P/\rho$ остается постоянной вдоль линии тока:

$$\varepsilon + \frac{P}{\rho} = \text{const}. \qquad (25.1)$$

Нет необходимости повторять вывод этого уравнения, так как в первом томе оно было получено без использования предположения о постоянстве плотности ρ. Единственное, что нужно сделать здесь, — это раскрыть смысл полной энергии ε, учитывая при этом сжимаемость жидкости. Величина ε есть полная энергия единицы массы жидкости. Она слагается из трех частей: кинетической энергии $v^2/2$ макроскопического движения, потенциальной энергии φ во внешнем силовом поле и внутренней энергии u. Если внешним полем является однородное

поле тяжести, то $\varphi = gh$, где h — высота, отсчитываемая от некоторого произвольного уровня. В этом случае уравнение (25.1) принимает вид

$$u + \frac{P}{\rho} + gh + \frac{v^2}{2} = \mathrm{const}, \tag{25.2}$$

т. е. величина, стоящая слева, постоянна вдоль линии тока.

Величина $1/\rho$ равна удельному объему жидкости, а потому $u + P/\rho$ есть *удельная энтальпия*, т. е. энтальпия единицы массы жидкости. Обозначая ее буквой i, можно записать уравнение Бернулли в форме

$$i + gh + \frac{v^2}{2} = \mathrm{const}. \tag{25.3}$$

Если течение происходит в горизонтальном направлении, то gh остается постоянной. В этих случаях

$$i + \frac{v^2}{2} = \mathrm{const}. \tag{25.4}$$

При больших скоростях v соотношением (25.4) можно пользоваться и тогда, когда течение не горизонтально, так как в этих случаях изменениями потенциальной энергии gh с высотой можно пренебречь. Иными словами, можно полностью отвлечься от наличия силы тяжести. Именно с такими случаями мы и будем иметь дело в дальнейшем.

При медленных течениях можно пренебречь кинетической энергией. Тогда

$$i = \mathrm{const}, \tag{25.5}$$

т. е. энтальпия вдоль линии тока остается постоянной. Этот результат был получен также при рассмотрении опыта Джоуля–Томсона.

4. Технический эффект Джоуля–Томсона может быть осуществлен без использования пробки. Газ, находящийся под высоким давлением (порядка сотен атмосфер), заставляют перетекать в пространство с низким давлением (порядка атмосферного) через вентиль или узкое отверстие. Такой процесс называется *дросселированием газа*. Он аналогичен течению газа по широкой трубе, в которой имеется очень узкое отверстие, за которым труба неограниченно расширяется. В этом случае к начальному и конечному состояниям газа также применимо соотношение (25.5). Действительно, применим уравнение Бернулли (25.4) к линии тока, начало и конец которой находятся перед и за узким отверстием, через которое протекает газ. Выберем эти точки в широких участках трубы, где скорость течения очень мала. Тогда в уравнении (25.4) кинетической энергией можно полностью пренебречь, и мы снова приходим к соотношению (25.5). Таким образом, процесс Джоуля–Томсона, независимо от того, осуществляется ли он продавливанием газа через пористую пробку или путем дросселирования через вентиль, может быть охарактеризован как такой процесс, при котором энтальпия газа в начальном и конечном состояниях одна и та же.

§ 26. Скорость истечения газа из отверстия

1. Вычислим скорость истечения сжатого газа из баллона через малое отверстие или сопло (рис. 22). Считая течение ламинарным и установившимся, возьмем произвольную линию тока, один конец которой (*2*) находится снаружи баллона вблизи отверстия, а другой (*1*) — внутри баллона, где скорость газа v_1 пренебрежимо мала. Применим уравнение Бернулли (25.4) к точкам *1* и *2* линии тока; тогда получим

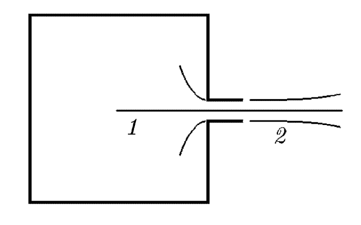


Рис. 22

$$i_1 + \frac{v_1^2}{2} = i_2 + \frac{v_2^2}{2}.$$

Величиной v_1^2 можно пренебречь. Опустим индекс у скорости v_2, в результате чего получаем

$$v = \sqrt{2(i_1 - i_2)}. \tag{26.1}$$

Эта формула применима как для идеальных, так и для реальных газов. Допустим теперь, что газ идеальный и что зависимостью теплоемкости C_V от температуры можно пренебречь. Тогда

$$i = u + \frac{P}{\rho} = \frac{C_V T}{\mu} + \frac{RT}{\mu},$$

или на основании (20.1)

$$i = \frac{C_P T}{\mu}. \tag{26.2}$$

Следовательно,

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu}\, C_P (T_1 - T_2)}. \tag{26.3}$$

В таком виде, однако, эта формула непригодна для вычислений, так как не известна температура T_2 струи газа при ее выходе из отверстия. Известны давление P_1 и температура T_1 газа в баллоне, а также наружное давление P_2. Температуру T_2 можно найти из уравнения адиабаты

$$\frac{P_1^{\gamma-1}}{T_1^{\gamma}} = \frac{P_2^{\gamma-1}}{T_2^{\gamma}}.$$

Оно дает

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

После подстановки этого значения в формулу (26.3) получаем

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu}\, C_P T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right]}. \tag{26.4}$$

Максимальная скорость достигается при истечении в вакуум. Она равна

$$v_{\text{вак}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T}. \tag{26.5}$$

(Индекс 1 у температуры T мы опустили.) Подставляя вместо C_P ее значение из формулы (24.2), получим

$$v_{\text{вак}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT} = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}} c, \tag{26.6}$$

где c — скорость звука. Для молекулярного водорода при температуре $T = 1000$ К эта формула дает

$$v_{\text{вак}} = \sqrt{\frac{1{,}4}{0{,}4} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 10^3} = 5400 \text{ м/с}.$$

2. Получение больших скоростей истечения газов является одной из важнейших проблем ракетной техники. Формула (26.6) показывает, что скорость истечения пропорциональна квадратному корню из абсолютной температуры и обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы газа. Поэтому в ракетной технике выгодно применять горючее с малой молекулярной массой, обладающее высокой калорийностью (чтобы температура T была возможно выше).

Сравнение формулы (26.5) с формулой (26.3) показывает, что при истечении в вакуум $T_2 = 0$, т. е. газ охлаждается до абсолютного нуля. Не следует придавать этому выводу большого значения. Он получен в предположении ламинарности течения, тогда как реальное истечение газа в вакуум всегда турбулентное. Кроме того, использована незаконная экстраполяция — газ считается идеальным вплоть до абсолютного нуля, а его теплоемкости C_P и C_V при истечении сохраняют постоянные значения, не зависящие от температуры.

ЗАДАЧА

Тело (например, космический корабль) движется в идеальном газе со скоростью v. В какой точке тела температура газа будет максимальной? Определить эту температуру, если температура окружающего газа равна T.

Решение. Перейдем в систему отсчета, в которой тело покоится. Считая течение газа в этой системе стационарным, применим к нему уравнение Бернулли (25.4). В рассматриваемом случае оно имеет вид $c_P T + v^2/2 = \text{const}$. Температура будет максимальна в точке, где $v = 0$, т. е. в критической точке. Так в гидродинамике называют точку на поверхности тела, в которой скорость натекающей жидкости обращается в нуль. В критической точке $i = c_P T_{\text{макс}}$, а потому

$$T_{\text{макс}} = T\left(1 + \frac{v^2}{2Tc_P}\right),$$

или

$$T_{\text{макс}} = T\left[1 + \frac{M^2(\gamma - 1)}{2}\right],$$

где $M = v/c$ — число Маха (c — скорость звука).

Глава III
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 27. Общие замечания о первом и втором началах термодинамики

1. Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. Для изолированной системы, например, первое начало требует только, чтобы при всех процессах энергия системы оставалась постоянной. Если *1* и *2* — два состояния такой системы, то первое начало ничего не может сказать, будет ли система переходить из состояния *1* в состояние *2*, или из состояния *2* в состояние *1*. Вообще, на основании первого начала нельзя выяснить, будут ли в изолированной системе происходить какие-либо процессы.

Пусть адиабатически изолированная система состоит из двух тел, взаимодействующих между собой, но не взаимодействующих с другими телами. Тогда, как было показано в § 16, теплообмен между ними подчиняется условию $Q_1 = -Q_2$. Теплота Q_1, полученная одним телом, равна теплоте $-Q_2$, отданной другим телом. В каком направлении будет переходить теплота — на этот вопрос первое начало термодинамики ответить не может. Первому началу не противоречил бы, например, процесс, в котором теплота самопроизвольно переходит от тела менее нагретого к телу более нагретому. Вопрос о количественной мере температуры чужд первому началу термодинамики. Это проявляется в том, что первое начало не привело ни к какой рациональной шкале температур.

Второе начало термодинамики, наоборот, позволяет судить о *направлении процессов*, которые могут происходить в действительности. Но этим значение второго начала не исчерпывается. Второе начало позволяет вполне удовлетворительно решить вопрос о количественной мере температуры и построить рациональную температурную шкалу, не зависящую от произвола выбора термодинамического тела и устройства термометра. Оно, совместно с первым началом, позволяет также установить множество точных количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия. Все такие точные соотношения получили общее называние *термодинамических соотношений*.

2. Основоположником второго начала термодинамики считается французский инженер и физик Сади Карно. В своем сочинении «О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», вышедшем в 1824 г. (т. е. значительно ранее открытия первого начала Майером, Джоулем и Гельмгольцем), Карно исследовал условия

превращения теплоты в работу. Однако тогда Карно стоял на точке зрения теории теплорода (позднее он от нее отказался), а поэтому ему не удалось дать ясную и четкую формулировку второго начала термодинамики. Это было сделано только в 1850–1851 гг. независимо друг от друга немецким физиком Рудольфом Клаузиусом и шотландским физиком Вильямом Томсоном (лордом Кельвином). Они сформулировали основной постулат, выражающий второе начало термодинамики, и вывели из него главнейшие следствия.

§ 28. Различные формулировки основного постулата, выражающего второе начало термодинамики

1. Чтобы перейти к формулировке постулата второго начала термодинамики, следуя историческому ходу идей, рассмотрим схематически работу тепловой машины. В цилиндре машины (рис. 23) помещается

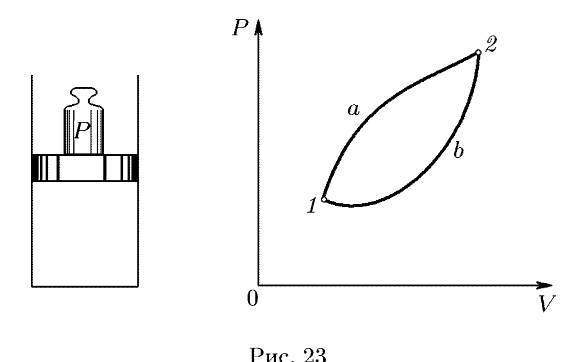


Рис. 23

газ или какое-либо другое вещество, называемое *рабочим телом*. Для определенности будем считать, что рабочим телом является газ. Пусть на диаграмме VP начальное состояние рабочего тела изображается точкой *1*. Приведем дно цилиндра в тепловой контакт с *нагревателем*, т. е. телом, температура которого выше температуры газа в цилиндре. Газ будет нагреваться и расширяться — этот процесс изображен кривой *1a2*. Рабочее вещество получит от нагревателя теплоту Q_1 и совершит положительную работу A_1. По первому началу

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \tag{28.1}$$

Теперь надо вернуть поршень в исходное положение, т. е. сжать газ. Это надо сделать так, чтобы работа A_2, затраченная на сжатие, была меньше A_1. С этой целью приведем дно цилиндра в тепловой контакт с *холодильником*, т. е. телом, температура которого ниже температуры газа в цилиндре, и сожмем газ по пути *2b1*. В результате газ вернется в исходное состояние *1*. При этом он отдаст холодильнику количество

теплоты Q_2. По первому началу

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2. \tag{28.2}$$

Отсюда в комбинации с (28.1)

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \tag{28.3}$$

Таким образом, тепловая машина совершила круговой процесс, в результате которого нагреватель отдал количество теплоты Q_1, холодильник получил количество теплоты Q_2, $Q = Q_1 - Q_2$ пошло на производство работы $A_1 - A_2$. Отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \tag{28.4}$$

называется *коэффициентом*, или *экономическим коэффициентом полезного действия* (КПД) тепловой машины.

2. Возникает вопрос, нельзя ли построить периодически действующую тепловую машину без холодильника, т. е. добиться того, чтобы $Q_2 = 0$ и, следовательно, $\eta = 1$? Такая машина могла бы превращать в работу всю теплоту, заимствованную от одного теплового резервуара. Возможность ее построения не противоречит закону сохранения энергии. По своему практическому значению она почти не уступала бы перпетуум мобиле, так как с ее помощью можно было бы производить работу за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащихся в водах океанов и морей, воздушной атмосфере и недрах Земли. Такую машину Вильгельм Оствальд (1853–1932) называл *перпетуум мобиле второго рода* в отличие от *перпетуум мобиле первого рода*, т. е. вечного двигателя, производящего работу из ничего, возможность которого отрицается законом сохранения энергии.

Но уже Карно понял, что такая машина принципиально невозможна. Работу тепловых двигателей он сравнивал с работой двигателей водяных. Производство работы в последних двигателях связано с падением воды с более высокого на более низкий уровень. Так и возможность производства работы тепловыми двигателями обусловлена по Карно переходом теплоты от тела более нагретого к телу менее нагретому. Исходя из этой аналогии, Карно вывел ряд правильных положений, с которыми мы ознакомимся в дальнейшем. Ошибка Карно состояла лишь в том, что он вместе со своими современниками считал, что во всех процессах теплота не может создаваться и уничтожаться.

Опытные факты говорят против возможности построения перпетуум мобиле второго рода. Поэтому невозможность построения такого перпетуум мобиле была возведена в постулат. Он называется *постулатом второго начала термодинамики* и является обобщением опытных фактов. Доказательством этого постулата является согласие всех вытекающих из него следствий с опытом. До сих пор, применяя этот постулат к макроскопическим системам, размеры которых не очень малы, физика нигде не натолкнулась на противоречия. Поэтому

постулат второго начала термодинамики покоится на надежной экспериментальной основе. Приведем три точных формулировки постулата.

3. Вильям Томсон (получивший позднее за научные заслуги титул лорда Кельвина) в 1851 г. дал такую формулировку постулата второго начала термодинамики: «*Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара*».

Напомним, что под тепловым резервуаром понимают тело или систему тел, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия и обладающую запасом внутренней энергии. Но тепловой резервуар сам макроскопической работы не совершает, а может только передавать внутреннюю энергию другому телу или системе тел. Если последняя система производит работу за счет внутренней энергии теплового резервуара, то она называется в термодинамике *рабочим телом*. Таким образом, согласно Томсону, *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара*.

4. Можно конкретизировать, в чем должно выражаться производство внешней работы, и таким путем получить множество разнообразных формулировок основного постулата. Одна из них принадлежит Планку (1858–1947). Она состоит в следующем: «*Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара*».

Указание на периодичность действия машины в формулировке Планка существенно. Точно так же в формулировке Томсона существенно, что процесс должен быть круговым. Действительно, возможен процесс (но не круговой), единственным результатом которого было бы поднятие груза за счет внутренней энергии, заимствованной от теплового резервуара. Планк приводит следующий пример. Допустим, что в цилиндре с поршнем (см. рис. 7) находится идеальный газ. На поршне лежит груз P. Приведем дно цилиндра в тепловой контакт с достаточно большим тепловым резервуаром, температура которого превышает температуру газа на бесконечно малую величину. Затем будем бесконечно малыми порциями разгружать поршень. Тогда газ будет изотермически расширяться, производя работу A по поднятию груза. По первому началу

$$Q = U_2 - U_1 + A.$$

Так как внутренняя энергия идеального газа U зависит только от температуры, которая в описанном процессе не меняется, то $U_2 - U_1 = 0$ и, следовательно,

$$Q = A.$$

Таким образом, теплота Q, заимствованная у теплового резервуара, полностью перешла в работу поднятия груза. Это не противоречит постулату второго начала термодинамики, так как описанный процесс не круговой, т. е. машина не является периодически действующей. Вот

если бы удалось каким угодно способом, оставляя груз в поднятом положении, сжать груз, приведя его в начальное состояние, и вернуть поршень в исходное положение таким образом, чтобы во всех остальных телах (за исключением теплового резервуара, часть внутренней энергии которого пошла на производство работы) *не произошло никаких изменений*, то тогда получилось бы противоречие с постулатом второго начала термодинамики, ибо постулат второго начала термодинамики утверждает, что сделать это невозможно никакими способами.

Формулировка Планка отличается от формулировки Томсона лишь по форме. Для удобства условимся называть *процессом Томсона–Планка* воображаемый круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Тогда постулат сводится к утверждению, что *процесс Томсона–Планка невозможен*.

5. Клаузиус (1822–1888) в 1850 г. дал существенно иную формулировку основного постулата. Он выдвинул следующее положение: «Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому». Под теплотой здесь надо понимать внутреннюю энергию тела. Постулат Клаузиуса никоим образом не сводится к утверждению, что при непосредственном тепловом контакте двух тел теплота всегда переходит от тела более нагретого к телу менее нагретому. Это утверждение вообще не составляет содержания физического закона, а является просто определением того, какое из двух тел условились называть более, а какое менее нагретым (см. § 4, п. 4). Передачу теплоты (точнее, внутренней энергии) можно осуществить не только тепловым контактом, но и бесчисленным множеством других способов. Например, все тела излучают и поглощают видимые или невидимые лучи (электромагнитные волны). Излучение одного тела можно с помощью линзы или сферического зеркала сконцентрировать на другом теле и таким путем передать ему тепло. Однако не всякая передача возможна. Содержание постулата Клаузиуса как раз и состоит в том, что невозможно *каким бы то ни было способом* забрать теплоту от тела менее нагретого, целиком передать его телу более нагретому и притом так, чтобы в природе больше не произошло никаких изменений. Любой воображаемый процесс, в котором осуществляется такая передача тепла, называется *процессом Клаузиуса*. Таким образом, постулат утверждает, что *процесс Клаузиуса невозможен*.

Но постулат Клаузиуса не утверждает, что передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому вообще невозможна. Она невозможна при условии, что во всех остальных телах *никаких изменений не должно произойти*. В этом смысле слова «*самопроизвольно*», употребленного при формулировке второго начала термодинамики. Если же допустить другие процессы, то передача теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому становится невозможной. Такие процессы называются *компенсирующими процессами* или, короче, *компенсациями*. Так, в холодильных машинах теплота, заимствованная от менее нагретого тела, передается более нагретому телу. Это не

противоречит постулату Клаузиуса, так как такой переход происходит здесь не самопроизвольно, а сопровождается работой электрического мотора. Электрический холодильник перестает действовать, если выключить питающий его ток. Простейшая тепловая машина, о которой говорилось в начале этого параграфа (см. рис. 23), может работать как *холодильная машина*. Для этого расширение рабочего вещества следует производить по кривой *1b2*, а сжатие — по кривой *2a1*, лежащей выше. Совершая расширение *1b2*, машина будет заимствовать от холодильника теплоту Q_2; при сжатии по кривой *2a1* она передаст нагревателю теплоту $Q_1 > Q_2$. При этом над машиной будет произведена положительная работа $A' = Q_1 - Q_2$. Производство этой работы и является здесь компенсирующим процессом.

6. Из невозможности процесса Томсона–Планка следует невозможность процесса Клаузиуса.

Для доказательства предположим противное, т. е. что процесс Клаузиуса возможен. Взяв простейшую тепловую машину, произведем круговой процесс, в результате которого машина отнимет от нагревателя теплоту Q_1, передаст холодильнику теплоту Q_2 и совершит положительную работу $A = Q_1 - Q_2$. Затем с помощью процесса Клаузиуса теплоту Q_2 вернем от холодильника к нагревателю. Тогда получится круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы A за счет эквивалентного ей количества теплоты $Q_1 - Q_2$, отнятого от нагревателя; никаких других изменений в природе не произойдет. Но это есть процесс Томсона–Планка, а он по предположению невозможен. Получившееся противоречие и доказывает наше утверждение.

7. Обратно, из невозможности процесса Клаузиуса вытекает невозможность и процесса Томсона–Планка. Для доказательства предположим противное, т. е. что процесс Томсона–Планка возможен. Тогда, пользуясь этим круговым процессом, отнимем от менее нагретого тела теплоту Q и за счет этой теплоты произведем механическую работу, например, подняв груз. Затем используем энергию поднятого груза для нагревания, например путем трения, более нагретого тела. В результате Q перейдет от менее нагретого тела к телу более нагретому, и никаких других изменений не произойдет. Но это есть процесс Клаузиуса, а он невозможен. Получившееся противоречие и доказывает высказанное утверждение. При доказательстве мы использовали не только постулат Клаузиуса, но воспользовались также утверждением, что потенциальная энергия поднятого груза может быть целиком превращена в теплоту. Это утверждение является следствием повседневных наблюдений, которые показывают, что при столкновении падающего груза с препятствием он в конце концов останавливается. Потенциальная энергия груза пропадает, зато появляется теплота. По первому принципу термодинамики количество этой теплоты точно равно потерянной потенциальной энергии груза.

Таким образом, *постулаты Клаузиуса и Томсона–Планка эквивалентны*.

§ 29. Обратимые и необратимые процессы

1. Если в результате какого-либо процесса система переходит из состояния A в другое состояние B и если возможно вернуть ее хотя бы одним способом в исходное состояние A и притом так, чтобы во всех остальных телах не произошло никаких изменения, то этот процесс называется *обратимым*. Если же это сделать невозможно, то процесс называется *необратимым*. Примером необратимого процесса может служить переход теплоты от более нагретого тела к телу менее нагретому при тепловом контакте этих тел. Необратимость такого процесса непосредственно следует из постулата Клаузиуса. Необратимым является процесс получения теплоты путем трения. Его необратимость является непосредственным следствием постулата Томсона–Планка.

Если систему из конечного состояния B можно вернуть в исходное состояние A *безразлично каким способом*, не требуя, чтобы она обязательно проходила через ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе $A \to B$, то такой процесс называют *обратимым в широком смысле слова*. Если же возможен обратный процесс $B \to \to A$, переводящий систему в исходное состояние A через ту же последовательность состояний, через которую прошла система в прямом процессе $A \to B$, то процесс $A \to B$ называется *обратимым в узком смысле слова*. Всякий процесс, обратимый в узком смысле, очевидно, обратим и в широком смысле слова.

2. Ясно, что *процесс, обратимый в узком смысле, необходимо должен быть квазистатическим*. Действительно, неквазистатический процесс идет с какой-то скоростью, отличной от нуля. Если же скорость отлична от нуля, то она должна входить в число внутренних параметров, определяющих состояние системы. Но тогда состояния системы в прямом и обратном процессах не могут быть тождественными — они всегда будут отличаться направлениями своих скоростей. Это различие исчезнет только в пределе, когда процесс идет квазистатически — бесконечно медленно.

Обратно, *если внутренние параметры системы в состоянии равновесия определяются внешними условиями однозначно, то всякий квазистатический процесс будет обратимым в узком смысле*. Оговорка об однозначности существенна, так как в приводимом ниже доказательстве используется следующее положение. Если внешними воздействиями система выводится из положения равновесия, то по устранении этого воздействия она в конце концов возвращается в прежнее равновесное состояние. Если же однозначности нет, то может произойти переход и в другие равновесные состояние.

Приведем теперь само доказательство, хотя после сделанных разъяснений почти самоочевидно. Квазистатический процесс есть бесконечно медленный процесс, состоящий из последовательности состояний равновесия, точнее, состояний, бесконечно мало отличающихся от равновесных. Если взять какое-либо равновесное состояние, то по самому определению равновесия в отсутствие внешних воздействий

оно будет сохраняться неограниченно долго. Чтобы начался процесс, надо с помощью внешних воздействий нарушить равновесие, т. е. менять внешние параметры и температуру окружающей среды. Для квазистатичности процесса необходимо, чтобы эти изменения совершались настолько медленно, чтобы в каждый момент времени система находилась либо в равновесном состоянии, либо в состоянии, как угодно мало отличающемся от равновесного. В пределе получится идеализированный процесс, идущий с бесконечно малой скоростью и состоящий из последовательных состояний равновесия. С помощью таких процессов можно перевести систему из начального состояния A в конечное состояние B, отстоящее от начального как угодно далеко; для этого требуется только достаточно большое время. Конкретно, существенные изменения состояния системы должны совершаться за времена очень большие по сравнению с временами релаксации. Если изменить знаки бесконечно малых приращений внешних параметров и температуры на противоположные, то система снова вернется в исходное состояние A, проходя в обратном порядке через состояния, бесконечно мало отличающиеся от состояний, через которые она проходила ранее. В пределе, когда прямой и обратный процессы сделаются строго равновесными, исчезнет и это бесконечно малое различие. При этом в результате прямого и обратного процесса в окружающих телах не произойдет никаких изменений, поскольку внешние параметры и температура окружающей среды вернутся в точности к своим исходным значениям. Таким образом, при оговоренной выше однозначности квазистатический процесс не только обратим вообще, но обратим в узком смысле слова. Это утверждение постоянно используется в термодинамике. В частности, при том же условии *всякий квазистатический круговой процесс может происходить как в прямом, так и в обратном направлении*. Ниже, когда квазистатичность и обратимость являются синонимами, употребляется термин «квазистатический».

3. В качестве примера, иллюстрирующего приведенные рассуждения, рассмотрим адиабатически изолированную систему — газ в цилиндре с поршнем, который может в нем свободно перемещаться. Внешнее давление P можно осуществить, положив на поршень груз. Для того чтобы груз можно было увеличивать или уменьшать малыми порциями, предположим, что поршень нагружен мелким песком. Пусть газ адиабатически расширяется, переходя из начального равновесного состояния M в конечное равновесное состояние N (рис. 24). Этот процесс можно осуществить, снимая с поршня песчинку за песчинкой. Снимем сначала одну песчинку. Внешнее давление уменьшится, а газ расширится. Это расширение очень мало, и его трудно заметить.

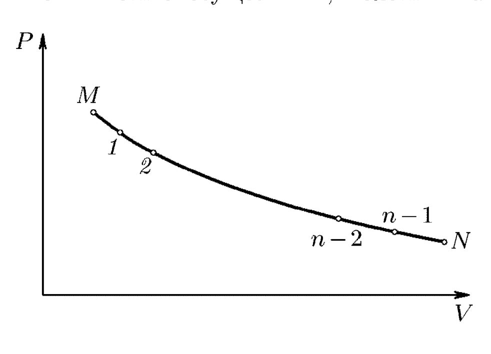


Рис. 24

Но по существу оно представляет собой неравновесный процесс, сопровождающийся весьма сложными макроскопическими движениями газа. Однако в конце концов газ придет в состояние равновесия, и это состояние изобразится на графике точкой *1*. Сняв вторую песчинку, заставим газ совершить второй неравновесный процесс, переводящий его в равновесное состояние *2*. Повторив эту операцию n раз, переведем газ в конце концов в равновесное состояние N, пройдя при этом через конечное состояние $(n-1)$ равновесных состояний $1, 2, \ldots, (n-1)$. Каждое из этих состояний получается из предыдущего путем малого, но неравновесного процесса, так что процесс $M \to N$ в целом является неравновесным.

Попытаемся теперь вернуть газ в исходное состояние M, последовательно нагружая поршень по одной песчинке. При этом мы пройдем через ту же конечную последовательность равновесных состояний $(n-1), (n-2), \ldots, M$, что и в прямом процессе. Однако промежуточные малые неравновесные процессы будут уже иными. Например, в обратном процессе $N \to (n-1)$ газ сжимается при несколько большем давлении (число песчинок на поршне больше на одну), чем в прямом процессе $(n-1) \to N$. Поэтому при обратном процессе над газом надо совершить несколько большую работу, чем в прямом процессе. Процесс $M \to N$, состоящий из конечного числа равновесных состояний, в целом является необратимым.

Допустим теперь, что вес песчинки неограниченно уменьшается, а общее число песчинок неограниченно растет, однако так, что общий вес песка остается неизменным. Тогда в пределе неравновесный процесс $M \to N$ перейдет в квазистатический процесс и изобразится непрерывной линией MN. Той же линией, но проходимой в противоположном направлении, изобразится и обратный процесс. Работа, совершаемая газом как в прямом, так и в обратном процессе, численно одна и та же и изображается площадью криволинейной трапеции, ограниченной сверху кривой MN. Для приведения газа в исходное состояние должна быть затрачена такая же работа, какую совершил сам газ при расширении. Ясно поэтому, что квазистатическое расширение газа, которое мы рассмотрели, есть процесс обратимый и притом в узком смысле слова.

ЗАДАЧИ

1. Моль идеального газа с постоянной теплоемкостью C_V заключен в цилиндр с адиабатическими стенками и поршнем, который может перемещаться в цилиндре без трения. Поршень находится под постоянным внешним давлением P_1. В некоторый момент времени внешнее давление скачкообразно уменьшают или увеличивают до P_2. (Этого можно достигнуть, снимая часть груза с поршня или добавляя новый груз.) В результате газ адиабатически изменяет свой объем. Вычислить температуру и объем газа после того как установится термодинамическое равновесие.

Решение. Теплота, полученная газом при адиабатическом расширении или сжатии, равна нулю. Работа, совершаемая газом, $A = P_2 \Delta V$, поэтому $\Delta U + P_2 \Delta V = 0$. Так как $U = C_V T$, то отсюда находим

$$C_V(T_2 - T_1) + P_2(V_2 - V_1) = 0, \quad \text{или} \quad C_V(T_2 - T_1) + RT_2 = P_2 V_1. \quad (29.1)$$

Следовательно,

$$T_2 = \frac{C_V T_1 + P_2 V_2}{C_P}, \quad V_2 = \frac{RT_2}{P_2}. \quad (29.2)$$

2. В предыдущей задаче после того как установилось состояние равновесия, давление газа снова меняют скачкообразно до первоначального значе-

ния P_1. Вычислить окончательную температуру T_3 и окончательный объем газа V_3, когда он опять придет в состояние термодинамического равновесия.

Решение. Используя решение предыдущей задачи, находим

$$T_3 = \frac{C_V T_2 + P_1 V_2}{C_P}, \quad V_3 = \frac{RT_3}{P_1}. \tag{29.3}$$

С помощью уравнений Клапейрона–Менделеева $PV = RT$ и соотношения Майера $C_P - C_V = R$ выражение для T_3 нетрудно преобразовать к виду

$$T_3 = T_1 + \frac{C_V}{C_P^2} \frac{V_1 (P_2 - P_1)^2}{P_2}. \tag{29.4}$$

Отсюда видно, что в результате обоих адиабатических процессов температура, а с ней и объем газа всегда возрастают. Если давление меняется бесконечно мало, то из (29.4) следует, что температура и объем меняются на бесконечно малые величины *второго порядка*. В первом порядке они остаются неизменными. Отсюда следует, что если адиабатически расширять газ, последовательно снимая с поршня бесконечно малые грузы, а затем снова положить эти грузы на поршень в обратном порядке, то температура и объем газа в конечном состоянии будут отличаться от их значений в исходном состоянии бесконечно мало. В пределе, когда массы последовательно снимаемых грузов стремятся к нулю, а их число к бесконечности, газ совершит конечный процесс, пройдя при сжатии в обратном порядке через ту же последовательность равновесных состояний, через которые он проходил при расширении.

§ 30. Цикл Карно и теорема Карно

1. Из различных круговых процессов особое значение в термодинамике имеет *круговой процесс*, или *процесс Карно*. Это квазистатический процесс, в котором систему можно приводить в тепловой контакт с двумя тепловыми резервуарами, имеющими постоянные температуры T_1 и T_2. В дальнейшем предполагается, что $T_1 > T_2$. Тепловой резервуар с более высокой температурой T_1 называется *нагревателем*, а с более низкой температурой T_2 — *холодильником*. Цикл Карно заключается в следующем. Сначала система, имея температуру T_1, приводится в тепловой контакт с нагревателем. Затем, бесконечно медленно уменьшая внешнее давление, ее заставляют квазистатически расширяться по изотерме *12* (рис. 25). При этом она заимствует теплоту Q_1 от нагревателя и производит работу A_{12} против внешнего давления. После этого систему адиабатически изолируют и заставляют квазистатически расширяться по адиабате *23*, пока ее температура не достигнет температуры холодильника T_2. При адиабатическом расширении

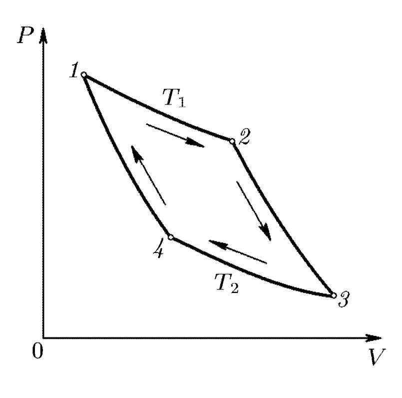


Рис. 25

система также совершает некоторую работу A_{23} против внешнего давления. В состоянии *3* систему приводят в тепловой контакт с холодильником и непрерывным увеличением давления изотермически сжимают ее до некоторого состояния *4*. При этом над системой производится работа (т. е. сама система совершает отрицательную работу A_{34}), и она отдает холодильнику некоторое количество теплоты Q_2. Состояние *4* выбирается так, чтобы можно было квазистатическим сжатием по адиабате *14* вернуть систему в исходное состояние *1*. Для этого надо, разумеется, над системой совершить работу (т. е. сама система должна произвести отрицательную работу A_{41}). В результате кругового процесса Карно внутренняя энергия системы не изменится, а поэтому произведенная ею работа $A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2$. Коэффициент полезного действия η цикла Карно определяется соотношением (28.4), из которого следует

$$Q_2 = (1 - \eta)Q_1. \tag{30.1}$$

2. Докажем знаменитую теорему Карно: *коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника, но не зависит от устройства машины, а также от вида используемого рабочего вещества.*

Для доказательства рассмотрим две машины Карно, имеющие общий нагреватель при температуре T_1 и общий холодильник при температуре T_2. Пусть КПД первой машины равен η, а второй η'. Допустим, что $\eta > \eta'$, и покажем, что это допущение приводит к противоречию с постулатом второго начала термодинамики. Цикл Карно — квазистатический, а потому он может совершаться как в прямом, так и в обратном направлении, т. е. производить работу. Пусть в результате m циклов она отберет от нагревателя теплоту Q_1, передаст холодильнику теплоту Q_2 и произведет работу $A = Q_1 - Q_2$, например, поднимет груз. Остановим после этого первую машину и используем потенциальную энергию поднятого груза, чтобы привести в действие вторую машину в обратном направлении. Вторая машина Карно будет, следовательно, работать как холодильная машина. Пусть в результате m' циклов она заберет теплоту Q_2' от холодильника и передаст теплоту Q_1' нагревателю; при этом над машиной будет совершена работа $A' = Q_1' - Q_2'$. Результат действия m циклов первой и m' циклов второй машины представится схемой

нагреватель отдал теплоту $Q_1 - Q_1'$,
холодильник отдал теплоту $Q_2' - Q_2$,
машина совершила работу

$$A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2') = \eta Q_1 - \eta' Q_1'.$$

Дальнейший ход доказательства зависит от того, какой постулат второго начала термодинамики положить в основу: постулат Томсона–Планка или постулат Клаузиуса. Если исходить из постулата Томсона–Планка, то доказательство следует вести так. Выберем целые числа m и m' так, чтобы $Q_1 - Q_1' = 0$. Это всегда можно достигнуть.

Действительно, $Q_1 = mq_1$, $Q_1 = m'q_1'$, где q_1 — количество теплоты, полученное первой машиной от нагревателя в результате одного цикла, а q_1' — количество теплоты, отданное тому же нагревателю второй машиной также в результате одного цикла. Если q_1 и q_1' соизмеримы, то всегда можно подобрать целые числа m и m' так, чтобы $mq_1 - m'q_1' = 0$, т. е. $Q_1 - Q_1' = 0$. Если же эти величины не соизмеримы, то целые числа m и m' можно выбрать настолько большими, чтобы это равенство выполнялось с какой угодно заранее заданной точностью. Поэтому физически всегда возможно выбрать целые числа m и m' так, чтобы $Q_1 - Q_2' = 0$. Тогда результат кругового процесса представится в виде

состояние нагревателя не изменилось,
холодильник отдал теплоту $Q_2' - Q_2 = (\eta - \eta')Q_1 > 0$,
машина совершила работу $\eta Q_1 - \eta' Q_1' = (\eta - \eta')Q_1 > 0$.

Таким образом, единственным результатом кругового процесса будет производство работы $(\eta - \eta')Q_1 > 0$ за счет эквивалентного количества теплоты, заимствованной от холодильника. Это процесс Томсона–Планка, возможность которого противоречит постулату второго начала термодинамики. Поэтому предположение $\eta > \eta'$ неверно — так же неверно предположение $\eta' > \eta$. Чтобы убедиться в этом, надо заставить вторую машину пройти цикл Карно в прямом, а первую — в обратном направлении и повторить наше рассуждение. Следовательно, $\eta = \eta'$, и теорема Карно доказана.

3. Если в основу доказательства положить постулат Клаузиуса, то рассуждение немного изменится. Выберем целые числа m и m' так, чтобы работа, выполненная обеими машинами, равнялась нулю: $\eta Q_1 - \eta' Q_1' = 0$. Тогда результат кругового процесса представится в виде

нагреватель получил теплоту $Q_1' - Q_1 = \dfrac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0$,

холодильник отдал теплоту $Q_2' - Q_2 = (1 - \eta')Q_1' - (1 - \eta)Q_1 = Q_1' - Q_1 > 0$.

Никаких других изменений не произошло. Единственным результатом процесса получился переход теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому. Это противоречит постулату Клаузиуса, что и доказывает теорему Карно.

§ 31. Термодинамическая шкала температур

1. В 1848 г. Вильям Томсон (лорд Кельвин) указал, что теоремой Карно можно воспользоваться для построения рациональной температурной шкалы, совершенно не зависящей от индивидуальных особенностей термометрического вещества и устройства термометра.

Из теоремы Карно следует, что КПД цикла Карно может зависеть только от температур нагревателя и холодильника. Обозначим буквами t_1 и t_2 эмпирические температуры нагревателя и холодильника, измеренные каким-либо термометром (например, газовым, ртутным,

термометром сопротивления и т. п.). Тогда

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2), \tag{31.1}$$

где $f(t_1, t_2)$ — *универсальная функция выбранных эмпирических температур* t_1 *и* t_2. Ее вид совершенно не зависит от устройства машины Карно и от рода используемого рабочего вещества. Этим обстоятельством и воспользовался Вильям Томсон, предложивший применить цикл Карно для построения температурной шкалы.

2. Чтобы построить *термодинамическую шкалу температур*, введем более простую универсальную функцию температур t_1 и t_2:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2). \tag{31.2}$$

Эта функция легко выражается через прежнюю функцию $f(t_1, t_2)$. Определим общий вид функции $\varphi(t_1, t_2)$. С этой целью возьмем три тепловых резервуара, температуры которых поддерживаются постоянными. Эмпирические температуры этих резервуаров обозначим через t_1, t_2, t_3 соответственно. Используя их в качестве нагревателей и холодильников, проведем три цикла Карно, изображенные на рис. 26. Предполагается, что t_1, t_2, t_3 — температуры на изотермах *12*, *43*, *65*. Для циклов Карно *1234* и *4356* можно написать

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2), \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3).$$

Исключив отсюда теплоту Q_2, получим

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2)\varphi(t_2, t_3).$$

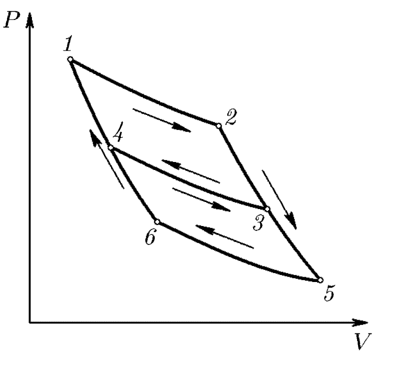


Рис. 26

Но эти два цикла, объединенные вместе по схеме рис. 26, эквивалентны одному циклу Карно *1256*. Это происходит потому, что по изотерме *43* проходим дважды в противоположных направлениях и она может быть исключена из рассмотрения. Следовательно,

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3).$$

Сравнивая это соотношение с предыдущим, получим

$$\varphi(t_1, t_2)\varphi(t_2, t_3) = \varphi(t_1, t_3), \tag{31.3}$$

откуда

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}, \tag{31.4}$$

или

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}. \tag{31.5}$$

Такое соотношение справедливо при любом значении аргумента t_3. Левая часть его не зависит от значения температуры t_3. Поэтому и отношение в правой части не может меняться с изменением t_3. Можно фиксировать t_3, не меняя значения самого отношения. Но тогда числитель в правой части формулы (31.5) будет функцией одного только аргумента t_1. Обозначим эту функцию через $\Theta(t_1)$. Знаменатель будет такой же функцией, но от аргумента t_2. Итак,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)}. \tag{31.6}$$

Таким образом, $\varphi(t_1, t_2)$ есть отношение значений *одной и той же функции* $\Theta(t)$ при $t = t_1$ и $t = t_2$. Так как величина $\Theta(t)$ зависит только от температуры, то она сама может быть принята за меру температуры тела. Величину $\Theta(t)$ и называют *абсолютной термодинамической температурой*. Отношение двух термодинамических температур $\Theta_1 \equiv \Theta(t)$ и $\Theta_2 \equiv \Theta(t_2)$ определяется соотношением

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{31.7}$$

3. Отношение Θ_1/Θ_2 в принципе может быть найдено экспериментально. Для этого надо измерить теплоты Q_1 и Q_2. Однако значением этого отношения сами температуры Θ_1 и Θ_2 еще не определяются однозначно. Это видно также из того, что функция $\Theta(t) = \varphi(t, t_3)$ зависит от параметра t_3, которому можно придать произвольное значение. Отношение (31.7) не зависит от параметра t_3. Однако сами термодинамические температуры будут иметь разные значения при различном выборе этого параметра. Вместо функции $\Theta(t)$ можно было бы в качестве термодинамической температуры принять, например, величину $\Theta'(t) = \psi(t_3)\Theta(t)$, где $\psi(t_3)$ — произвольная функция. От этого значение отношения (31.7) не изменилось бы. Но, придавая параметру t_3 различные значения, мы получили бы *бесконечное множество температурных шкал*, отличающихся друг от друга масштабами единицы температуры. Чтобы однозначно определить термодинамическую температуру Θ, можно поступить двояко.

Во-первых, можно взять какие-либо *две постоянные температурные точки*, например нормальную точку плавления льда и нормальную точку кипения воды. Обозначим термодинамические температуры этих точек $\Theta_п$ и $\Theta_к$, а соответствующие им количества теплоты в цикле Карно — $Q_п$ и $Q_к$. Фиксируем далее значение разности $\Theta_к - \Theta_п$, например примем, что она равна 100 градусам. Тогда температурный интервал между нормальными точками плавления льда и кипения воды разделится на 100 равных частей, каждая из которых ранее называлась *градусом Кельвина*, а теперь — просто кельвином. Из двух

уравнений

$$\frac{\Theta_к}{\Theta_п} = \frac{Q_к}{Q_п}, \quad \Theta_к - \Theta_п = 100 \tag{31.8}$$

можно в отдельности вычислить $\Theta_п$ и $\Theta_к$. Для этого надо измерить отношение $Q_к/Q_п$. Хотя ни в одном реальном опыте это не делалось, но путем косвенных измерений было найдено

$$\Theta_п \approx 273{,}15 \text{ К}, \quad \Theta_к = 373{,}15 \text{ К}. \tag{31.9}$$

Термодинамическую температуру Θ любого тела можно вычислить, например, по формуле

$$\frac{\Theta}{\Theta_п} = \frac{Q}{Q_п}, \tag{31.10}$$

если предварительно провести цикл Карно между данным телом и тающим льдом и измерить соответствующие количества теплоты Q и $Q_п$. Построенная таким образом температурная шкала называется *абсолютной термодинамической шкалой температур*.

Во-вторых, можно условно приписать какой-либо постоянной температурной точке определенное значение Θ, а затем по формуле типа (31.10) вычислять температуру любого другого тела. За постоянную температурную точку можно, например, принять точку плавления льда при нормальном давлении и условиться, что для этой точки $\Theta_п = 273{,}15$ К. Тогда мы придем к абсолютной термодинамической шкале температур, совпадающей в пределах ошибок измерений со шкалой, построенной первым способом. Температура тройной точки воды, как показали измерения, в этой температурной шкале равна приблизительно 273,16 К.

4. Таким образом, в первом способе при построении абсолютной термодинамической шкалы температур используются *две* постоянные реперные точки, а во втором — *одна*. Теоретически оба способа эквивалентны. Однако практически необходимо считаться с погрешностями, с которыми могут быть воспроизведены реперные точки. Погрешность воспроизведения нормальной точки кипения воды составляет 0,002–0,01 °С, а нормальной точки таяния льда 0,0002–0,001 °С. Между тем, тройная точка воды может быть воспроизведена в специальных приборах с погрешностью не больше 0,0001 °С. Учитывая это, Десятая генеральная конференция по мерам и весам (1954 г.) утвердила построения абсолютной термодинамической шкалы температур *по одной реперной точке*, а именно тройной точке воды, и приписала ей температуру 273,16 К **точно**. Таким образом, в современной термодинамической шкале температур разность между температурами нормальных точек кипения воды и плавления льда равна 100 °С лишь приближенно. Приближенными являются и значения самих температур обеих точек, а именно 273,15 К и 373,15 К. Температура же тройной точки 273,16 К является **точной по определению**.

5. Абсолютная термодинамическая температура не может менять своего знака. А так как абсолютную температуру реперной точки,

положенной в основу построения температурной шкалы, условились считать положительной, то *абсолютная термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений.* Докажем это утверждение.

Для доказательства допустим, что существует тело, абсолютная температура Θ_2 которого отрицательна: $\Theta_2 < 0$. Используем это тело в качестве холодильника в тепловой машине Карно. В качестве нагревателя возьмем другое тело, абсолютная температуры Θ_1 которого положительна: $\Theta_1 > 0$ (по крайней мере одно такое тело существует, так как по определению абсолютная температура основной реперной точки положительна). Пусть в процессе Карно нагреватель отдал количество теплоты $Q_1 > 0$. Тогда холодильник получит теплоту $Q_2 = (\Theta_2/\Theta_1)Q_1$. Так как по предположению $\Theta_2/\Theta_1 < 0$, то $Q_2 < 0$. Это значит, что в действительности холодильник не получил, а отдал теплоту $-Q_2 = |Q_2|$. В результате цикла произведена положительная работа $A = Q_1 - Q_2 = Q_1 + |Q_2|$. Будем рассматривать нагреватель и холодильник как один тепловой резервуар. Единственный результат кругового процесса Карно состоит в том, что такой тепловой резервуар отдал теплоту $Q_1 + |Q_2|$, за счет которой произведена эквивалентная работа $A = Q_1 + |Q_2|$. Это — процесс Томсона–Планка, возможность которого противоречит постулату второго начала термодинамики. Поэтому предположение $\Theta_2 < 0$ — неправильное: абсолютная термодинамическая температура не может быть отрицательной. Самая низкая температура, допускаемая постулатом второго начала термодинамики, есть $\Theta = 0$. Эта температура называется *абсолютным нулем температур.* Абсолютный нуль лежит на 273,16 K ниже температуры тройной точки воды. Таким образом, из второго начала термодинамики строго следует существование абсолютного нуля. Конечно, второе начало термодинамики не может ответить на вопрос, достижим или не достижим абсолютный нуль температур. Оно позволяет лишь утверждать, что *охладить тело ниже абсолютного нуля невозможно.*

Что касается приведенного выше рассуждения, то, как уже отмечалось выше, оно доказывает лишь, что абсолютная термодинамическая температура есть *величина одного знака.* Абсолютные температуры двух тел не могут отличаться знаками. Какой знак следует взять — положительный или отрицательный — это вопрос соглашения. Условились температуру основной реперной точки, а с ней и все абсолютные температуры считать положительными. Можно было бы поступить наоборот. Тогда все абсолютные температуры стали бы отрицательными.

6. В квантовой статистической физике вводится обобщение понятия температуры. Некоторые квантовые системы могут находиться в состояниях, которые формально характеризуются как состояния с *отрицательными абсолютными температурами.* Это не противоречит термодинамике, так как последняя определяет температуру лишь для *термодинамически равновесных состояний.* Состояния же с отри-

цательными абсолютными температурами, рассматриваемые в статистической физике, *термодинамически неравновесны*. К ним обычное термодинамическое понятие температуры неприменимо.

§ 32. Тождественность термодинамической шкалы температур со шкалой идеально-газового термометра

Докажем теперь, что *абсолютная термодинамическая шкала температур тождественна с абсолютной шкалой идеально-газового термометра*. (Температуру по шкале такого термометра по-прежнему будем обозначать буквой T.) Для доказательства осуществим цикл Карно, взяв в качестве рабочего тела идеальный газ. Для простоты будем предполагать, что количество газа равно одному молю. Вычислим сначала количество теплоты Q_1, отданное нагревателем на изотерме *12* (см. рис. 25). По первому началу $\delta Q = dU + P V$. Так как для идеального газа внутренняя энергия U зависит только от температуры, то на изотерме $dU = 0$, а следовательно,

$$\delta Q = P V = RT_1 \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя это выражение, находим

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При адиабатическом расширении по пути *23* газ тепла не получает. Поэтому величина Q_1 есть полное количество теплоты, отданное нагревателем за один цикл. Аналогично вычисляется количество теплоты Q_2, полученное холодильником за тот же цикл:

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Следовательно,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln(V_2/V_1)}{\ln(V_3/V_4)}.$$

Логарифмический множитель в правой части этого соотношения равен единице. Действительно, если $\gamma = C_P/C_V$ не зависит от температуры, то в этом проще убедиться с помощью уравнения адиабаты в форме $TV^{\gamma-1} = \text{const}$. Применив это уравнение к адиабатам *23* и *14* (см. рис. 25), получим

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Почленное деление приводит к соотношению $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Этим соотношением наше утверждение доказано. Но приведенное соотношение справедливо и для таких идеальных газов, у которых величина γ зависит от температуры. Для доказательства замечаем, что при

адиабатическом расширении или сжатии

$$\delta Q = C_V\,dT + P\,V = 0, \quad \text{или} \quad C_V\,dT + RT\,\frac{dV}{V} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{R}\,\frac{dT}{T}.$$

Теплоемкость C_V идеального газа зависит только от температуры. Поэтому при интегрировании последнего уравнения вдоль адиабат *23* и *14* получатся одинаковые результаты:

$$\int\limits_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = \int\limits_{V_1}^{V_4} \frac{dV}{V}, \quad \text{или} \quad \ln\frac{V_3}{V_2} = \ln\frac{V_4}{V_1}.$$

Отсюда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

что и доказывает наше утверждение. Следовательно,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{32.1}$$

Сравнивая это соотношение с (31.7), получаем

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}. \tag{32.2}$$

Из этого соотношения следует, что термодинамическая шкала температур станет тождественной с соответствующей температурной шкалой идеального термометра, если в обоих случаях температуре основной реперной точки (или разности температур двух основных реперных точек) приписать *одно и то же значение*. Поскольку так и поступают на практике, тождественность обеих температурных шкал доказана: $T = \Theta$. Поэтому в дальнейшем термодинамическую и идеально-газовую температуру мы будем обозначать одной и той же буквой T. Подчеркнем еще раз, что тождественность обеих температурных шкал имеет место для любых идеальных газов, независимо от того, зависит или не зависит их теплоемкость C_V от температуры.

§ 33. Приведение шкалы газового термометра к термодинамической шкале

1. Машина Карно позволяет лишь принципиально построить температурную шкалу. Для практических измерений температуры она непригодна. На практике всегда измеряется *эмпирическая температура* с помощью каких-либо реальных термометров. Задача заключается в том, чтобы в показания таких термометров ввести *поправки* и таким образом привести эти показания к абсолютной термодинамической шкале. Как показано в предыдущем параграфе, в случае идеально-газового термометра такие поправки

вводить не требуется. Но строго идеальных газов не существует. Реальные газы обнаруживают отступления от идеальных, особенно существенные при очень низких и очень высоких температурах. Рассмотрим, как могут быть найдены поправки к показаниям термометра, использующего в качестве термометрического тела *реальный газ* (лучше всего — гелий).

2. Уравнение состояния всякого вещества можно записать в виде $P = P(T, V)$, или после умножения на V: $PV = VP(T, V) = f(T, V)$. Вместо объема V введем в качестве аргумента плотность $\rho \sim 1/V$. Тогда $PV = F(T, \rho)$. Предполагая, что веществом является какой-то реальный газ, разложим функцию $F(T, \rho)$ по степеням ρ:

$$PV = F(T,0) + \frac{\partial F(T,0)}{\partial \rho}\,\rho + \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 F(T,0)}{\partial \rho^2}\,\rho^2 + \ldots$$

Первый член этого разложения $F(T,0)$ дает значение произведения PV при $\rho \to 0$, т. е. при бесконечном разрежении газа, когда он становится идеальным. Поэтому, если газ взят в количестве одного моля, $F(T,0) = RT$. Остальные коэффициенты являются функциями одной только температуры. Если вместо плотности снова ввести объем $V \sim 1/\rho$, то разложение представится в виде

$$PV = RT\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \ldots\right), \tag{33.1}$$

где $B_2, B_3, \ldots$ — определенные функции температуры, называемые *вириальными коэффициентами* (B_2 — второй вириальный коэффициент, B_3 — третий и т. д., первый вириальный коэффициент есть единица). Если плотность газа невелика, то можно ограничиться только вторым вириальным коэффициентом, т. е. написать

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \tag{33.2}$$

(индекс 2 ради краткости опущен).

3. Возьмем теперь реальный гелиевый термометр. Объем газа в термометре V_0 должен оставаться постоянным. В нормальном гелиевом термометре объем V_0 выбирается таким, чтобы при $t = 0\,^\circ\mathrm{C}$ давление газа составляло 1000 мм рт. ст. Эмпирическая температура определяется по давлению газа в термометре. Обозначим ее буквой τ. По определению эмпирической температуры

$$PV_0 = A\tau, \tag{33.3}$$

где A — постоянная. С другой стороны, из (33.2) находим

$$PV_0 = RT\left(1 + \frac{B}{V_0}\right).$$

Путем сравнения получаем

$$T\left(1 + \frac{B}{V_0}\right) = \frac{A}{R}\,\tau. \tag{33.4}$$

Существенно, что для измерения постоянных A и R не требуется предварительного построения термодинамической шкалы температур. Для этого достаточно знания числового значения температур T и τ в основной реперной точке, т. е. тройной точке воды. Для воды по определению $\tau_{\text{тр}} = T_{\text{тр}} = 273{,}16$ К. Измерив давление газа $P_{\text{тр}}$ при температуре тройной точки,

найдем по формуле (33.3)

$$A = \frac{P_{\text{тр}} V_0}{\tau_{\text{тр}}}.$$

Постоянную R можно определить, если при $\tau = \tau_{\text{тр}} = T_{\text{тр}}$ измерить произведение PV при бесконечном разрежении газа ($V \to \infty$). По формуле (33.2)

$$R = \frac{(PV)_\infty}{T_{\text{тр}}}.$$

Таким образом, коэффициенты A и R в формуле (33.4) могут считаться известными. Значения функции $B(\tau)$ могут быть также измерены экспериментально для любого значения аргумента τ. Для этого достаточно измерить при температуре τ давления газа P_1 и P_2 для двух значений объема V_1 и V_2. Тогда по формуле (33.2)

$$P_1 V_1 = RT\left[1 + \frac{B(\tau)}{V_1}\right], \quad P_2 V_2 = RT\left[1 + \frac{B(\tau)}{V_2}\right]$$

и, следовательно,

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = RTB(\tau)\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

Ввиду того, что разность $\Delta T = T - \tau$ является малой поправкой, в правой части последнего равенства температуру T в рамках принятой точности расчета можно заменить на τ. Тогда

$$B(\tau) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{R\tau(1/V_2 - 1/V_1)}.$$

С той же точностью величину BT в левой части соотношения (33.4) можно заменить на $B\tau$. В результате получится

$$T = \left(\frac{A}{R} - \frac{B}{V_0}\right)\tau, \tag{33.5}$$

а для поправки ΔT

$$\Delta T \equiv T - \tau = \left(\frac{A - R}{R} - \frac{B}{V_0}\right)\tau. \tag{33.6}$$

Значения поправок ΔT для гелиевого термометра, вычисленные по формуле типа (33.6), приведены в табл. 2 [1]).

§ 34. Примеры на применение теоремы Карно

С помощью теоремы Карно можно получить много важных соотношений между физическими величинами, характеризующими систему в состоянии термодинамического равновесия. Для этого надо заставить систему надлежащим образом осуществить цикл Карно и применить к нему теорему Карно. Этот метод называется *методом циклов*. Поясним его на примерах.

---

[1]) Другие способы градуировки термометра в термодинамической шкале приведены в § 36, 46.

Таблица 2

T, K	ΔT	T, K	ΔT	T, K	ΔT
3	0,045	140	0,011	300	−0,001
10	44	150	10	320	−1
20	40	160	9	350	−1
30	37	170	7	370	0
40	34	180	6	400	1
50	31	190	5	420	3
60	28	200	4	450	5
70	25	210	4	470	8
80	22	220	3	500	0,011
90	20	230	2	520	14
100	18	240	2	550	17
110	16	250	1	570	20
120	15	260	0	620	25
130	13	270	0	670	31
		280	0		

Пример 1. Рассмотрим физически однородное тело, состояние которого характеризуется двумя параметрами, например T и V. Внутренняя энергия такого тела есть однозначная функция тех же параметров: $U = U(T, V)$. Если известно термическое уравнение состояния $f(P, V, T) = 0$, то теорема Карно позволяет в общем виде решить вопрос о зависимости внутренней энергии U от объема. Этот вопрос мы и рассмотрим.

Будем изображать состояние тела точкой на диаграмме V, P. Рассмотрим в плоскости VP семейство изотерм и семейство адиабат. Они разбивают эту плоскость на клетки, имеющие форму криволинейных

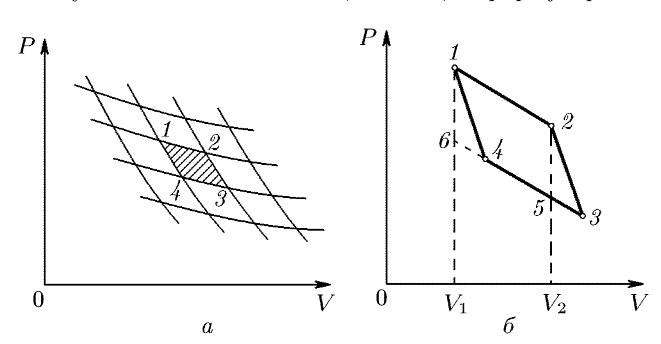


Рис. 27

четырехугольников (рис. 27 a). Если изотермы и адиабаты провести достаточно густо, то клетки будут сколь угодно мало отличаться от

параллелограмма. Возьмем один из таких бесконечно малых параллелограммов *1234*, изображенный на рис. 27 *б* в увеличенном масштабе. Цикл *1234* есть цикл Карно. Обозначим абсолютную температуру на изотерме *12* через T_1, а на изотерме *34* — через T_2. Так как эти температуры бесконечно мало отличаются друг от друга, то индексы *1* и *2* будем опускать во всех соотношениях, в которые T_1 и T_2 входят в виде множителей при бесконечно малых величинах. То же относится и к другим величинам, например P_1, P_2, V_1, V_2 и т. п. Работа A, произведенная системой в результате цикла *1234*, численно равна площади параллелограмма *1234*. Чтобы вычислить ее, проведем прямые *16* и *25*, параллельные оси давлений. Ясно, что искомая площадь равна площади параллелограмма *1256*. Высота этого параллелограмма численно равна приращению $V_2 - V_1$ объема при изотермическом процессе *12*. Основание же *61* дает приращение давления при повышении температуры на $T_1 - T_2$, когда объем системы поддерживается постоянным. Оно равно $(\partial P/\partial T)_V(T_1 - T_2)$. Для работы цикла, которая численно равна его площади, получаем

$$A = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2)\,(V_2 - V_1).$$

Вычислим теперь количество теплоты Q_1, отданное нагревателем на изотерме *12*. По первому началу $Q_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$.

Так как на изотерме *12* температура постоянна, то

$$U_2 - U_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T (V_2 - V_1),$$

что дает

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right](V_2 - V_1).$$

По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{34.1}$$

Подставляя сюда значения A и Q, найденные выше, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{34.2}$$

Эта формула и решает поставленную задачу.

Пример 2. Формулу, аналогичную формуле (34.2), можно вывести и для энтальпии. Энтальпию I будем рассматривать как функцию температуры T и давления P. Преобразуем выражения для количества теплоты Q_1 и работы A. Очевидно,

$$dI = d(U + PV) = (dU + P\,V) + V\,dP,$$

откуда на основании первого начала

$$dI = \delta Q + V\,dP, \quad \text{или} \quad \delta Q = dI - V\,dP. \tag{34.3}$$

Соотношение (34.3) также выражает первое начало термодинамики, но в иной форме. Пользуясь им, для теплоты Q_1 получаем

$$Q_1 = I_2 - I_1 - V(P_2 - P_1).$$

Так как на изотерме *12* температура постоянна, то

$$I_2 - I_1 = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1).$$

Таким образом,

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T - V\right](P_2 - P_1).$$

Преобразуем теперь выражение для работы A. С этой целью воспользуемся тождеством (8.3):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V,$$

а также соотношением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (V_2 - V_1) = P_2 - P_1.$$

Тогда получим

$$A = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (T_1 - T_2)(P_2 - P_1).$$

Подставляя Q_1 и A в формулу (34.1), находим искомое соотношение:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V. \tag{34.4}$$

Применим уравнение (34.2) к идеальному газу. В этом случае $P = RT/V$ и, следовательно,

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V} = P.$$

После подстановки этих значений в формулу (34.2) получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = 0. \tag{34.5}$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, а является функцией только температуры. Это — закон Джоуля, который использовался нами ранее как эмпирический факт. Мы видим, что он является следствием уравнения Клапейрона и второго начала термодинамики. Далее, из соотношения $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ получаем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial U}{\partial V} = 0. \tag{34.6}$$

Значит, *теплоемкость C_V идеального газа не зависит от объема, а может зависеть от температуры.*

Аналогичные соотношения получаются из уравнения (34.4). Именно

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = 0, \tag{34.7}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{34.8}$$

Отсюда видно, что *энтальпия идеального газа и его теплоемкость* C_P *являются функциями одной только температуры.*

Пример 3. Уравнение (34.2) можно обобщить на случай произвольной термодинамической системы, состояние которой определяется заданием каких-то внешних параметров $a_1, a_2, \ldots, a_n$ и температуры T. В этом случае элементарная работа представляется выражением

$$\delta A = A_1\, da_1 + \ldots + A_n da_n,$$

причем величины $A_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$ играют роль *обобщенных сил.* Если $(n-1)$ параметров a_j, за исключением одного a_i, поддерживать постоянными, то остается только один свободный параметр a_i. Тогда можно без всяких изменений повторить рассуждения, приведшие нас к формуле (34.2). Роль объема V будет играть параметр a_i, роль давления — обобщенная сила A_i. В результате получится

$$\frac{\partial U}{\partial a_i} = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_a - A_i. \tag{34.9}$$

Аналогично можно обобщить формулу (34.4). Если ввести обозначения

$$I = U + A_1 a_1 + A_2 a_2 + \ldots + A_n a_n, \tag{34.10}$$

то получится

$$\frac{\partial I}{\partial A_i} = a_i - T\left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_A. \tag{34.11}$$

Формулы (34.9) и (34.11) имеют многочисленные применения.

§ 35. Разность между теплоемкостями C_P и C_V

1. В § 18 из первого начала термодинамики была выведена формула

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{35.1}$$

Чтобы по этой формуле вычислить $C_P - C_V$, надо знать термическое и калорическое уравнения состояния. Второе начало термодинамики позволяет решить ту же задачу *без использования калорического уравнения состояния.* Оно приводит к формуле (34.2), с помощью которой из соотношения (35.1) можно исключить производную $(\partial U/\partial V)_T$. Это дает

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{35.2}$$

С помощью тождества (8.4) эту формулу можно преобразовать к виду

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (35.3)$$

Зная термическое уравнение состояния, можно по любой из этих формул вычислить разность $C_P - C_V$. В частности, для идеального газа $PV = RT$. В этом случае формулы (35.2) и (35.3) приводят к соотношению Майера $C_P - C_V = R$.

Если ввести температурный коэффициент объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

и изотермический модуль объемного сжатия

$$K = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

то из первой формулы (35.3) получится

$$C_P - C_V = T\alpha^2 K\,\frac{V_0^2}{V}. \qquad (35.4)$$

Так как $K > 0$, то из этой формулы следует, что для всех веществ $C_P > C_V$. Доказательство этого неравенства при менее ограниченных предположениях будет дано в § 51.

2. Для твердых и жидких тел разницей объемов V_0 и V обычно можно пренебречь. Если требуется получить $c_P - c_v$ удельных теплоемкостей, то молярный объем V следует заменить на удельный объем $v = 1/\rho$, где ρ — плотность вещества. Таким образом, для твердых и жидких тел приближенно

$$c_P - c_v = \frac{K}{\rho}\,T\alpha^2. \qquad (35.5)$$

Для воды при $t = 0\,°\mathrm{C}$ ($T = 273{,}15$ K) коэффициент $\alpha = -6{,}10 \times \times 10^{-5}$ K^{-1}, $K = 2 \cdot 10^9$ Па, $\rho = 10^3$ кг/м^3 и формула (35.5) дает $c_P - c_v = 2$ Дж/(кг · K) $= 5 \cdot 10^{-4}$ ккал/(кг · K). Столь ничтожная разница удельных теплоемкостей c_P и c_v для воды объясняется малостью температурного коэффициента объемного расширения α. Эта малость в свою очередь обусловлена тем, что коэффициент α при $t = = 4\,°\mathrm{C}$, где вода имеет наибольшую плотность, обращается в нуль.

3. В качестве второго примера вычислим удельную теплоемкость c_v ртути при $t = 0\,°\mathrm{C}$. Воспользуемся следующими экспериментальными данными:

$$T = 273\ \text{K}, \quad c_P = 140\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}, \quad \rho = 13{,}6 \cdot 10^3\ \text{кг/м}^3,$$

$$K = 2{,}6 \cdot 10^{10}\ \text{Па}, \quad \alpha = 1{,}81 \cdot 10^{-4}\ \text{K}^{-1}.$$

После подстановки в формулу (35.5) получится

$$c_P - c_v = 17\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)},$$

$$c_v = 123 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} \approx 0{,}0292 \text{ ккал/(кг} \cdot \text{К)}$$

$$c_P/c_v = 1{,}13.$$

Здесь разница между c_P и c_v — величина, вполне заметная. Это в основном объясняется значительно большим коэффициентом теплового расширения ртути при $t = 0\,°\text{C}$, чем воды при той же температуре.

4. Выясним причину различия между теплоемкостями c_P и c_v для жидких и твердых тел. С этой целью воспользуемся формулой (35.1) и представим разность $c_P - c_v$ в виде

$$c_P - c_v = v\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] \cdot \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha}{\rho}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right].$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P = \frac{\rho}{\alpha}\,(c_P - c_v). \qquad (35.6)$$

После подстановки числовых данных получаем для воды

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \approx -0{,}33 \cdot 10^8 \text{ Па} \approx -0{,}33 \cdot 10^3 \text{ атм},$$

и для ртути

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \approx 1{,}28 \cdot 10^9 \text{ Па} \approx 1{,}3 \cdot 10^4 \text{ атм}.$$

Следовательно, при обычных условиях величина $(\partial u/\partial v)_T$ в тысячи и десятки тысяч раз превосходит атмосферное давление. Отсюда вытекает, что для жидких и твердых тел разность $c_P - c_v$ обусловлена главным образом работой, которая идет на изменение внутренней энергии тела при его расширении или сжатии при постоянном давлении. Работа против внешнего давления практически не играет роли. Для газов, как мы видели, положение обратное: здесь разность $c_P - c_v$ обусловлена почти исключительно работой против постоянного внешнего давления P.

Если температурный коэффициент объемного расширения α положителен (как в примере со ртутью), то при тепловом расширении тела надо затратить положительную работу против молекулярных сил. Если коэффициент теплового расширения отрицателен (как в примере с водой), то при нагревании тело сжимается, но при этом работа против молекулярных сил также положительна. Этим и объясняется, почему в обоих случаях разность $c_P - c_v$ положительна.

§ 36. Принципиальный способ градуировки термометра в термодинамической шкале

Машина Карно теоретически может быть использована для градуировки термометра в термодинамической шкале температур. Для той же цели можно воспользоваться любым точным термодинамическим соотношением, в которое, помимо температуры T, входят только экспериментально измеримые величины. Примером может служить соотношение (34.2). Покажем, как оно может быть использовано для указанной цели. Обозначим буквой τ какую-

либо эмпирическую температуру, отсчитываемую по шкале практического термометра. Очевидно, $T = T(\tau)$, и задача состоит в нахождении функции $T(\tau)$. Так как постоянство T влечет за собой постоянство τ и наоборот, то $(\partial U/\partial V)_T = (\partial U/\partial V)_\tau$. Поэтому формулу (34.2) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = T\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT} - P.$$

Отсюда

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P/\partial \tau)_V}{(\partial U/\partial V)_\tau + P}\, d\tau,$$

или после интегрирования

$$T = T_0 \exp \int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{(\partial P/\partial \tau)_V}{(\partial U/\partial V)_\tau + P}\, d\tau. \tag{36.1}$$

Частная производная $(\partial P/\partial \tau)_V$ может быть найдена из уравнения состояния $P = P(\tau, V)$. Величину же $(\partial U/\partial V)_\tau + P$ можно найти, измеряя количество теплоты, которое тело получает при изотермическом квазистатическом расширении или отдает при изотермическом квазистатическом сжатии. В самом деле, поделив обе части равенства $\delta Q = dU + P\, dV$ на dV и предполагая, что температура остается постоянной, получим

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P.$$

Таким образом, все величины, стоящие под знаком интеграла в формуле (36.1), могут быть экспериментально измерены при всех значениях эмпирической температуры τ. После этого самый интеграл может быть вычислен численно. Тем самым будет найдена термодинамическая температура T как функция эмпирической температуры τ.

§ 37. Неравенство Клаузиуса (для частного случая)

1. Из рассуждений, приведенных в § 30 для доказательства теоремы Карно, можно извлечь другое интересное следствие. Рассмотрим произвольную термодинамическую систему (назовем ее системой I), которая может обмениваться теплом с двумя тепловыми резервуарами R_1 и R_2. Температуры этих резервуаров обозначим через T_1 и T_2 соответственно. Теперь мы не будем различать, какой резервуар является нагревателем, а какой — холодильником. Количество теплоты, отданное тепловым резервуаром (т. е. полученное системой II), условимся считать положительным. В противоположном случае количество теплоты считается отрицательным. Благодаря этому окончательные результаты формулируются симметрично относительно обоих резервуаров.

Пусть система I совершила произвольный круговой процесс — обратимый или необратимый, в котором она получила количество теплоты Q_1 от резервуара R_1 и Q_2 от резервуара R_2. Так как система вернулась в исходное состояние, то полное количество теплоты $Q_1 + Q_2$, полученное ею, будет равно работе, которую она произвела. Возьмем теперь обратимую машину Карно и заставим ее работать

между теми же тепловыми резервуарами R_1 и R_2. Для того чтобы наличие машины Карно никак не отразилось на количествах теплоты Q_1 и Q_2, полученных системой от тепловых резервуаров во время кругового процесса, можно присоединить машину Карно уже *после того*, как круговой процесс в системе I закончился. Если с этого момента теплоизолировать систему I, то тепловые резервуары R_1 и R_2 начнут обмениваться теплом только с машиной Карно. Наличие последней никак не скажется на ходе интересующего нас кругового процесса в системе I, поскольку этот процесс является событием *прошлым* по отношению к моменту присоединения машины Карно. Пусть сама машина Карно совершила круговой процесс, в ходе которого она заимствовала теплоту Q'_1 от резервуара R_1 и теплоту Q'_2 от резервуара R_2. Для дальнейшего существенно, что машина Карно обратима. Ее можно заставить работать и как двигатель, и как холодильник. Кроме того, изотерма *12* (см. рис. 25) в цикле Карно может быть взята сколь угодно короткой. Следовательно, и работа, совершаемая машиной Карно в одном цикле, может быть как угодно малой. Можно получить и сколь угодно большую работу, заставив машину Карно совершить много одинаковых или различных циклов. Таким образом, машина Карно позволяет получать как положительную, так и отрицательную работу *любой наперед заданной величины*. Это обстоятельство делает возможным по произволу распорядиться одной из величин Q'_1 или Q'_2. Всегда можно достигнуть, чтобы одна из них приняла произвольное значение, как положительное, так и отрицательное.

На основании теоремы Карно и определения абсолютной температуры можно написать

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0. \qquad (37.1)$$

Объединим машину Карно и систему I в одну сложную систему. Круговые процессы, последовательно совершенные системой I и машиной Карно, очевидно, также можно объединить в один общий круговой процесс. В этом процессе сложная система

получила от резервуара R_1 теплоту $Q_1 + Q'_1$,
получила от резервуара R_2 теплоту $Q_2 + Q'_2$,
совершила работу $A = Q_1 + Q'_1 + Q_2 + Q'_2$.

Дальнейшие рассуждения зависят от того, какой постулат второго начала термодинамики положить в их основу. Если воспользоваться постулатом Томсона–Планка, то надо рассуждать следующим образом. Подберем Q'_1 так, чтобы $Q'_1 = -Q_1$. Тогда ввиду соотношения (37.1)

$$Q'_2 = T_2 \frac{Q_1}{T_1}.$$

В результате кругового процесса состояние резервуара R_1 не изменится. Тепловой резервуар R_2 отдаст количество теплоты

$$Q_2 + Q'_2 = Q_2 + T_2 \frac{Q_1}{T_1} = T_2\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right).$$

За счет этой теплоты будет произведена эквивалентная работа $A = Q_2 + Q'_2$. Если бы эта работа была положительна, то получился бы процесс Томсона–Планка, что невозможно. Поэтому должно быть $A \leqslant 0$. Так как абсолютная температура T_2 существенно положительна, то это приводит к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0. \tag{37.2}$$

Это неравенство является частным случаем более общего *неравенства Клаузиуса*, которое мы рассмотрим в следующем параграфе.

2. Соотношение (37.2) можно, конечно, получить и из постулата Клаузиуса. Для этого выберем Q'_1 так, чтобы

$$A = Q_1 + Q'_1 + Q_2 + Q'_2 = 0, \quad \text{или} \quad Q_1 + Q'_1 = -(Q_2 + Q'_2).$$

Тогда единственным результатом кругового процесса будет передача теплоты $Q_1 + Q'_1$ от резервуара R_1 к резервуару R_2. Теплоту Q'_1 можно найти из условия $A = 0$, если воспользоваться соотношением (37.1). Это дает

$$Q_1 + Q'_1 + Q_2 - \frac{T_2}{T_1} Q'_1 = 0.$$

Определив отсюда Q'_1, находим дальше

$$Q_1 + Q'_1 = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right).$$

Если $T_1 > T_2$, то согласно постулату Клаузиуса должно быть $Q_1 + Q'_1 \geqslant 0$. Если же $T_1 < T_2$, то должно быть $Q_1 + Q'_1 \leqslant 0$. Так как абсолютные температуры существенно положительны, то в обоих случаях мы приходим к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

3. Придадим неравенству Клаузиуса (37.2) другую форму, в которой отчетливее выявляется его связь с техническими проблемами. Вернемся к прежним обозначениям, которыми мы пользовались в § 30. Пусть T_1 — температура нагревателя, а T_2 — холодильника. Количество теплоты Q_2, как и ранее в § 30, будем считать положительным, если холодильник его получает. При таком выборе знаков

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

Отсюда легко получить

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{37.3}$$

Слева стоит коэффициент полезного действия тепловой машины, обозначавшийся ранее буквой η. В результате мы доказали следующую (*вторую*) теорему, принадлежащую Карно. *Коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить коэффициент полезного действия идеальной машины, работающей по циклу*

Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника.

Эта теорема позволяет, таким образом, оценить *верхний предел* КПД тепловой машины. Возьмем, например, паровую машину. Пусть максимальная температура пара в котле $t_1 = 150\,°C$, температура холодильника $t_2 = 20\,°C$. В термодинамической шкале соответствующие температуры будут $T_1 = 423$ К, $T_2 = 293$ К. При этом КПД такой машины не может превосходить

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{130}{423} \approx 30\,\%.$$

В действительности КПД паровых машин значительно меньше.

Вторая теорема Карно ясно показывает, что энергия должна характеризоваться не только количественно, но и *качественно*. Под качеством энергии мы понимаем ее способность превращаться в другие виды энергии при заданных внешних условиях. Конечно, если на способы превращения не накладывать никаких ограничений, то внутренняя (тепловая) энергия может быть целиком затрачена на производство работы. В этом смысле теплота и работа эквивалентны между собой. Однако если на внешние условия, в которых находится тело, наложить определенные ограничения, то полное превращение тепла в работу может стать невозможным. Например, невозможно полностью превратить теплоту в работу при помощи периодически действующей тепловой машины. Для этого надо было бы располагать холодильником, температура которого равна абсолютному нулю. Поскольку такого холодильника нет, периодически действующая машина может превратить в работу только часть тепловой (внутренней) энергии тела. Чем выше температура тела, тем выше *качество* запасенной в нем тепловой энергии. Всякий естественно идущий необратимый процесс приводит к *обесцениванию энергии* в указанном выше смысле. Обратный процесс, в котором качество энергии повышается, возможен только при наличии другого процесса, в котором энергия обесценивается. Этот другой процесс Клаузиус назвал *компенсирующим процессом* или, короче, *компенсацией*. Например, можно отнять теплоту от холодильника и передать его нагревателю. Но для этого необходим компенсирующий процесс, скажем, производство работы.

ЗАДАЧИ

1. Какую максимальную работу можно получить из системы двух тел, нагретых до разных абсолютных температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$), если тела используются в качестве нагревателя и холодильника в тепловой машине? Теплоемкости тел C_1 и C_2 считать не зависящими от температуры. Найти окончательную температуру T, которую будут иметь тела, когда установится тепловое равновесие между ними.

Решение. Максимальная работа получается тогда, когда тепловая машина работает последовательно повторяющимися бесконечно малыми циклами Карно. Пусть в результате одного из таких циклов первое тело отдало теплоту $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$, а второе $\delta Q_2 = -C_2 dT_2$ (T_1 и T_2 означают переменные температуры тел). Произведенная работа $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$,

причем

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \quad \text{или} \quad C_1\frac{dT_1}{T_1} + C_2\frac{dT_2}{T_2} = 0. \tag{37.4}$$

Интегрируя это соотношение с учетом начальных условий, получим

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \tag{37.5}$$

Окончательная температура T найдется из условия $T_1 = T_2 = T$. Оно дает

$$T^{C_1+C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \tag{37.6}$$

Максимальная работа, которую может совершить система,

$$A = \int \delta A = -C_1 \int\limits_{T_1}^{T} dT - C_2 \int\limits_{T_2}^{T} dT = (C_1T_1 + C_2T_2) - (C_1 + C_2)\,T. \tag{37.7}$$

Она равна убыли внутренней энергии системы.

2. Рассмотреть предельный случай предыдущей задачи, когда теплоемкость холодильника C_2 бесконечно велика. (Нагретое тело, погруженное в бесконечную среду, температура которой T_{20} поддерживается постоянной.)

Решение. Температура T находится из (37.6) предельным переходом $C_2 \to \infty$, который дает $T = T_{20}$. Этот результат непосредственно очевиден. Предельный переход в окончательном выражении (37.7) выполнить затруднительно, так как он приводит к неопределенности вида $\infty - \infty$. Удобнее выполнить предельный переход в выражении для элементарной работы $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$. Выразив δQ_2 через δQ_1 по формуле (37.4) и учтя, что $T_2 = T_{20} = \text{const}$, получим

$$\begin{gathered} \delta A = \delta Q_1 - \frac{T_{20}}{T_1}\,\delta Q_1 = -C_1 dT_1 + C_1 T_{20}\,\frac{dT_1}{T_1}, \\ A = C_1\Bigl(T_{10} - T_{20} - T_{20}\ln\frac{T_{10}}{T_{20}}\Bigr). \end{gathered} \tag{37.8}$$

Работа A меньше убыли внутренней энергии нагретого тела $C_1(T_{10} - T_{20})$. Часть внутренней энергии тело передает окружающей среде в виде теплоты (см. § 48).

§ 38. Неравенство Клаузиуса в общем виде

1. Обобщим теперь неравенство (37.2) на случай произвольного числа тепловых резервуаров $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Резервуары должны быть достаточно велики (в пределе бесконечно велики), чтобы в ходе теплообмена их температуры $T_1, T_2, \ldots, T_n$ оставались практически постоянными. Пусть какая-либо термодинамическая система (назовем ее по-прежнему системой I) совершила произвольный круговой процесс — обратимый или необратимый, в ходе которого она заимствовала от тепловых резервуаров теплоты $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ и за их счет произвела эквивалентную работу $Q_1 + Q_2 + \ldots + Q_n$ (рис. 28).

После того как указанный круговой процесс закончился, теплоизолируем систему I. Возьмем вспомогательный тепловой резервуар R_0 настолько большой, что в процессе теплообмена его температура T_0 практически не меняется. Возьмем, кроме того, n идеальных машин

Карно и включим их между вспомогательным резервуаром R_0 и резервуарами $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Таким образом, i-я машина будет совершать цикл Карно между резервуарами R_0 и R_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Не имеет значения, совершаются ли все эти n циклов Карно одновременно, последовательно или с произвольным наложением друг на друга. Пусть в результате своего цикла i-я машина Карно забирает от резервуара R_0 теплоту Q_0, а от резервуара R_i — теплоту Q'_i. На основании теоремы Карно и определения абсолютной температуры

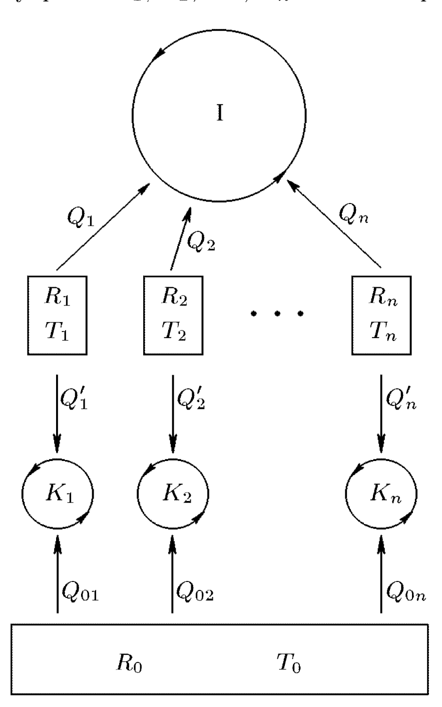


Рис. 28

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{Q'_i}{T_i} = 0. \tag{38.1}$$

Суммируя по i, находим общее количество теплоты Q_0, отданное вспомогательным резервуаром:

$$Q_0 = \sum Q_{0i} = -T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q'_i}{T_i}.$$

Все n циклов Карно можно объединить с круговым процессом, ранее совершаемым системой I, в один сложный круговой процесс. В результате такого процесса

$$\begin{aligned}
&\text{резервуар } R_0 \text{ отдал теплоту } Q_0,\\
&\text{резервуар } R_1 \text{ отдал теплоту } Q_1 + Q'_1,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\text{резервуар } R_n \text{ отдал теплоту } Q_n + Q'_n,\\
&\text{совершена работа } A = Q_0 + (Q_1 + Q'_1) + \ldots + (Q_n + Q'_n).
\end{aligned} \tag{38.2}$$

Дальнейшие рассуждения построим на постулате Томсона–Планка. Выберем $Q'_1, Q'_2, \ldots$ так, чтобы $(Q_1 + Q'_1) = \ldots = (Q_n + Q'_n) = 0$. Это всегда возможно, так как тепловые резервуары $R_1, R_2, \ldots, R_n$ предполагаются достаточно большими. В результате все тепловые резервуары вернутся в свои исходные состояния. Вспомогательный резервуар R_0 отдаст

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}. \tag{38.3}$$

Получился круговой процесс, совершенный системой I и n машинами Карно, в результате которого

резервуар R_0 отдал количество теплоты Q_0,
совершена эквивалентная работа $A = Q_0$.

Больше никаких изменений не произошло. Произведенная работа $A = Q_0$ не может быть положительной, так как в противоположном случае получилось бы противоречие с постулатом Томсона–Планка. Таким образом, должно быть $Q_0 \leqslant 0$, или, учитывая (38.3) и положительность абсолютной температуры T_0,

$$\bigcirc \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0. \qquad (38.4)$$

Это неравенство мы и хотели доказать. Кружок у знака суммы означает, что соотношение (38.4) относится к круговому процессу. Имеется в виду круговой процесс, выполненный самой системой I. Вспомогательные приспособления — машины Карно и тепловой резервуар R_0 — использовались только для доказательства. Их наличие никак не может отразиться на справедливости соотношения (38.4). Это ясно хотя бы уже из того, что вспомогательные приспособления были привлечены только после того, как произошел круговой процесс, к которому относятся величины Q_i и T_i.

2. При доказательстве предполагалось, что каждый из тепловых резервуаров R_i может обмениваться теплотой только с рассматриваемой системой I. Обмен теплотой между самими тепловыми резервуарами, а также между резервуарами и остальными телами не учитывался. Но такого рода теплообмен не играет роли. Неравенство (38.4) останется справедливым и при его наличии. Действительно, всегда можно ввести адиабатические перегородки, исключающие указанный теплообмен и в то же время не меняющие физическое состояние тепловых резервуаров и не влияющие на их теплообмен с рассматриваемой системой.

3. Далее, доказательство предполагало, что тепловые резервуары $R_1, R_2, \ldots, R_n$ достаточно велики. Такое предположение необходимо, чтобы температуры T_i могли считаться постоянными, каковы бы ни были количества теплоты, получаемые или отдаваемые тепловыми резервуарами. Общий случай, когда резервуары конечны, а их температуры произвольно меняются во времени, сводится к разобранному частному случаю. Действительно, пусть температура T_i резервуара R_i меняется во времени. Процесс теплообмена, в результате которого резервуар R_i отдает системе I теплоту Q_i, можно разбить на сколь угодно большое число N бесконечно малых процессов, в которых резервуар R_i отдает бесконечно малые количества теплоты $\delta Q_{i1}, \ldots, \delta Q_{iN}$. В каждом из таких процессов температуру резервуара R_i можно считать постоянной. А это означает, что по отношению к этим процессам резервуар R_i ведет себя как бесконечно большой. Один резервуар R_i с переменной температурой как бы эквивалентен N последовательно включаемым резервуарам с постоянными, но разными температурами; в течение короткого времени первый резервуар отдает системе I тепло-

ту δQ_{i1}, а в остальное время кругового процесса он теплоизолирован; в течение следующего короткого времени второй резервуар отдает теплоту δQ_{i2}, оставаясь теплоизолированным в остальное время, и т. д. Ясно поэтому, что в общем случае неравенство (38.4) следует записать в виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0. \tag{38.5}$$

Это фундаментальное соотношение называется *неравенством Клаузиуса.*

4. При окончательной формулировке неравенства (38.5) нет необходимости вводить какие-то тепловые резервуары $R_1, R_2, \ldots, R_n$, с которыми система I обменивается теплом. Лучше пользоваться представлением о теплообмене между системой I и *окружающей средой*. Тогда величина T будет означать *температуру этой среды* и может меняться как в пространстве, так и во времени. Надо мысленно представить себе, что окружающая среда разделена на малые области, каждая из которых характеризуется определенной, вообще говоря, переменной температурой. Символ δQ означает бесконечно малое количество теплоты, переданное системе I одной или несколькими из таких областей при температуре T. Кружок у знака интеграла должен напоминать, что неравенство (38.5) относится к круговому процессу, совершенному рассматриваемой системой I.

5. Отметим еще, почему при доказательстве был введен вспомогательный тепловой резервуар R_0. Это было сделано для того, чтобы иметь в распоряжении неограниченный источник внутренней энергии, из которого можно было бы черпать или которому можно было бы передавать ничем не ограниченное количество теплоты. Если бы один из тепловых резервуаров $R_1, R_2, \ldots$, например первый, обладал неограниченным запасом внутренней энергии, то надобности во вспомогательном резервуаре R_0 не было бы. Его функции можно было бы возложить на резервуар R_1. Поскольку в общем случае дело обстоит не так, то и потребовался резервуар R_0. Таким образом, для доказательства существенно, чтобы резервуар R_0 был бесконечно большим. Выбор резервуара R_0 не может сказаться на окончательном результате, в который резервуар R_0 не входит вообще.

6. Применим неравенство (38.5) к уточнению вопроса о верхнем пределе коэффициента полезного действия тепловых машин, который уже разбирался в конце предыдущего параграфа. Как и там, удобно вернуться к прежнему правилу знаков. Элементарное количество теплоты условимся обозначать символом δQ_1, если машина его получает. Элементарное же количество теплоты, отдаваемое машиной, будем обозначать символом δQ_2. Таким образом, по определению δQ_1 и δQ_2 существенно положительны. В этих обозначениях неравенство Клаузиуса запишется в виде

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

Здесь T_1 — температура той части окружающей среды, от которой машина получает теплоту δQ_1 — эта часть среды играет роль на-

гревателя. Величина T_2 есть температура «холодильника», т. е. части окружающей среды, которой машина отдает теплоту δQ_2. В отличие от случая, разобранного в предыдущем параграфе, теперь предполагается, что температуры нагревателя и холодильника не остаются постоянными, а меняются в ходе процесса. Пусть $T_{1\,\text{макс}}$ и $T_{2\,\text{мин}}$ означают соответственно максимальную температуру нагревателя и минимальную температуру холодильника. Предыдущее неравенство будет только усилено, если T_1 и T_2 заменить на $T_{1\,\text{макс}}$ и $T_{2\,\text{мин}}$. Следовательно,

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_{1\,\text{макс}}} - \int \frac{\delta Q_2}{T_{2\,\text{мин}}} \leqslant 0.$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{T_{1\,\text{макс}}} - \frac{Q_2}{T_{2\,\text{мин}}} \leqslant 0,$$

где Q_1 — полное количество теплоты, полученное машиной от нагревателя за время кругового процесса, а Q_2 — полное количество теплоты, отданное холодильнику. Переписав последнее неравенство в виде

$$-\frac{Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_{2\,\text{мин}}}{T_{1\,\text{макс}}},$$

а затем прибавив к обеим частям по единице, получим

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_{1\,\text{макс}} - T_{2\,\text{мин}}}{T_{1\,\text{макс}}}. \tag{38.6}$$

Этим неравенством и определяется верхний предел для коэффициента полезного действия тепловой машины η.

ЗАДАЧА

Доказать неравенство Клаузиуса с помощью постулата Клаузиуса.

Доказательство. До соотношений (38.2) включительно рассуждения остаются прежними, а дальше должны быть изменены следующим образом. Наложим дополнительные условия $Q_2 + Q_2' = \ldots = Q_n + Q_n' = 0$ и $A = Q_0 + (Q_1 + Q_1') + \ldots + (Q_n + Q_n') = 0$, или $Q_0 = -(Q_1 + Q_1')$. Тогда получится круговой процесс, в результате которого

резервуар R_0 отдал теплоту Q_0,

резервуар R_1 получил теплоту $-(Q_1 + Q_1') = Q_0$.

Никаких других изменений не произошло. Найдем сначала переданное количество теплоты Q_0. При $i = 1$ из соотношений (38.1) получаем

$$\frac{Q_{01}}{T_0} = \frac{Q_0 + Q_1}{T_1},$$

а при $i = 2, 3, \ldots, n$

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}.$$

Складывая эти равенства, находим

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_0}{T_1} + \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}.$$

Отсюда

$$Q_0 = \frac{T_0 T_1}{T_1 - T_0} \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}.$$

Если $T_0 > T_1$, то должно быть $Q_0 \geqslant 0$. Если же $T_0 < T_1$, то наоборот, $Q_0 \leqslant 0$. Иначе получилось бы противоречие с постулатом Клаузиуса. В обоих случаях мы приходим к неравенству (38.4).

§ 39. Принцип динамического отопления

1. Применим неравенство Клаузиуса к проблеме отопления помещений. При обычных способах отопления теплота, получающаяся в топке от сгорания топлива, непосредственно поступает в отапливаемое помещение. Значительная доля теплоты, уносимая нагретыми газами, бесполезно расходуется на обогревание окружающей атмосферы. Имеются и другие потери теплоты. Но мы отвлечемся от них и будем иметь в виду идеальную отопительную систему, когда все количество теплоты, полученное в топке, поступает на обогревание помещения. Вильям Томсон предложил другую схему отопления, названную *динамическим отоплением*. Теоретически этот способ отопления более выгоден, чем обычный. Хотя динамическое отопление по техническим причинам и не получило распространения, разбор его принципа представляет интерес как любопытный пример применения законов термодинамики. Кроме того, не исключено, что по мере дальнейшей централизации отопления динамическое отопление найдет широкое применение.

2. При динамическом отоплении только часть теплоты, получаемой в топке, поступает в обогреваемое помещение. Остальная часть затрачивается на работу, производимую тепловой машиной (двигателем). Нагревателем в двигателе служит топка, а холодильником — отапливаемое помещение. Эта работа используется для приведения в действие холодильной машины, включаемой между окружающей средой и помещением. Холодильная машина отбирает тепло от окружающей среды и передает его помещению.

Таким образом, помещение получает теплоту и от горячей топки и от холодной окружающей среды. Общее количество теплоты может превзойти теплоту, полученную от топки при обычном способе отопления. В этом и состоит выгода динамического способа отопления.

Пусть T_1, T_2, T_3 — температуры топки, отапливаемого помещения и окружающей среды соответственно. Пусть топка отдала двигателю количество теплоты Q_1. Из этого часть Q_2 поступила на отопление помещения. Двигатель произвел работу $A = Q_1 - Q_2$. Холодильная машина отобрала Q_3 от окружающей среды, передала помещению Q_2'. На это затрачена работа $A' = Q_2' - Q_3$. Если обе машины — идеальные, то вся работа двигателя тратится на приведение в действие холодильной машины. В этом идеальном случае $A = A'$, т. е. $Q_1 - Q_2 = Q_2' - Q_3$. В реальных машинах есть потери на трение и прочие потери. В этом случае $A > A'$, т. е. $Q_1 - Q_2 > Q_2' - Q_3$. Таким образом, всегда $Q_1 - Q_2 \geqslant Q_2' - Q_3$, или $Q_3 \geqslant Q_2 + Q_2' - Q_1$.

Двигатель и холодильную машину вместе можно рассматривать как одну термодинамическую систему, совершившую круговой процесс. В этом круговом процессе система получила:

теплоту Q_1 от топки при температуре T_1,
теплоту $-(Q_2 + Q_2')$ от помещения при температуре T_2,
теплоту Q_3 от окружающей среды при температуре T_3.

На основании неравенства Клаузиуса

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2 + Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leqslant 0.$$

Исключая Q_3 с помощью неравенства

$$Q_3 \geqslant Q_2 + Q_2' - Q_1,$$

получим

$$(Q_2 + Q_2')\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right) - Q_1\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right) \leqslant 0.$$

Принимая во внимание, что $T_1 > T_2 > T_3$, отсюда находим

$$Q_2 + Q_2' \leqslant \frac{1/T_3 - 1/T_1}{1/T_3 - 1/T_2} Q_1. \tag{39.1}$$

Величина $q = Q_2 + Q_2'$, есть теплота, поступающая в отапливаемое помещение. В идеальном случае, когда все процессы квазистатические,

$$q = \frac{1/T_3 - 1/T_1}{1/T_3 - 1/T_2} Q_1. \tag{39.2}$$

Так как $T_1 > T_2$, то $1/T_3 - 1/T_1 > 1/T_3 - 1/T_2$, и формула (39.2) дает $q > Q_1$. На рис. 29 представлена зависимость q/Q_1 от температуры помещения T_2 при фиксированных температурах «нагревателя» T_1 и «холодильника» T_2. Если процессы — не квазистатические, то количество теплоты, полученное помещением, будет меньше. Однако и в этом случае можно осуществить такие условия, что q будет больше Q_1, так как на коэффициенты полезного действия тепловых машин теоретически не наложено никаких ограничений, помимо ограничения, накладываемого второй теоремой Карно.

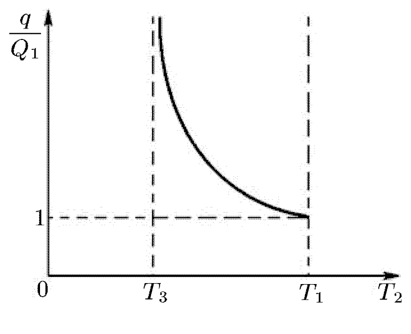


Рис. 29

3. Динамическое отопление может служить примером процесса, в котором теплота от более холодного тела (окружающая среда) переходит к более теплому телу (отапливаемому помещению). Однако такой процесс не противоречит постулату Клаузиуса, так как он сопровождается компенсацией. Компенсация состоит в том, что одновременно теплота переходит от более нагретого тела (топки) к менее нагретому (помещению).

То обстоятельство, что при динамическом способе отопления отапливаемое помещение может получить больше теплоты, чем теплота, развивающаяся в топке, на первый взгляд кажется парадоксальным. Однако в основе такого «парадокса» лежит представление теории теплорода, которое мы интуитивно применяем, быть может, помимо своей воли. В действительности никакого общего закона сохранения количества теплоты не существует, а потому для существования рассматриваемого «парадокса» нет никаких оснований. Поучительно, однако, посмотреть на принцип динамического отопления с точки зрения представления об *обесценивании тепловой энергии* в естественных необратимых процессах, о котором говорилось в § 37. При обычном способе отопления теплота от топки Q_1 при температуре T_1

переходит к помещению в виде такого же количества теплоты, но при более низкой температуре T_2. Это есть процесс *качественного обесценивая теплоты.* При динамическом отоплении, и в этом его преимущество, в идеальном случае, когда все процессы квазистатические, такого обесценивая теплоты нет. На всех стадиях процесса *энергия сохраняется не только количественно, но и качественно.* Так, количество теплоты Q_1 при температуре T_1 эквивалентно количественно и качественно меньшему количеству теплоты Q_2 при температуре T_2 и запасенной работе A. Точно так же количество теплоты Q_3, заимствованное от холодильника при температуре T_3, полностью эквивалентно сумме меньшего количества теплоты Q_2' при температуре помещения T_2 и запаса работы A. Первый принцип термодинамики требует выполнения равенства $Q_3 - Q_2' = A$, но он не накладывает никаких ограничений на величину Q_2'. Ограничения накладываются вторым началом, которое в случае квазистатических процессов требует

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2'}{T_2},$$

и, следовательно,

$$Q_2' = \frac{A}{T_3/T_2 - 1}.$$

Когда $T_2 \to T_3$, $Q_2' \to \infty$.

§ 40. Равенство Клаузиуса. Энтропия

1. Допустим, что круговой процесс, совершаемый системой, — *квазистатический.* Неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0 \tag{40.1}$$

справедливо и для такого процесса. Только под T теперь можно понимать температуру *самой системы*, а не окружающей среды, поскольку обе температуры одинаковы.

Квазистатический процесс обратим и притом в узком смысле слова. Он может идти в противоположном направлении. Для обратного процесса также справедливо неравенство Клаузиуса $\oint \frac{\delta' Q}{T} \leqslant 0$, где $\delta' Q$ обозначают элементарные количества теплоты, получаемые системой на отдельных участках такого обратного процесса. Так как при этом система проходит через те же равновесные состояния, что и в прямом процессе, то $\delta' Q = -\delta Q$, а потому $\oint \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0$. Это соотношение совместимо с соотношением (40.1) только в том случае, когда взят знак равенства. Таким образом, *для квазистатического процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство*

$$\oint\limits_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{40.2}$$

На этом равенстве основано введение фундаментального в термодинамике понятия *энтропии.*

2. Пусть система может переходить из начального состояния *1* (рис. 30) в конечное состояние *2* несколькими способами, каждый из которых является квазистатическим процессом. Возьмем два из них — I и II. Эти процессы можно объединить в один квазистатический круговой процесс *1*I*2*II*1*. Применим к нему равенство Клаузиуса:

$$\int\limits_{1\mathrm{I}2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2\mathrm{II}1} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

или

$$\int\limits_{1\mathrm{I}2} \frac{\delta Q}{T} - \int\limits_{1\mathrm{II}2} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

или наконец,

$$\int\limits_{1\mathrm{I}2} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1\mathrm{II}2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{40.3}$$

Количество теплоты, полученное системой, деленное на абсолютную температуру T, при которой оно было получено, иногда называют *приведенным количеством теплоты*. Величина $\delta Q/T$ есть элементарное приведенное количество теплоты, полученное в бесконечно малом процессе, а интеграл $\int \frac{\delta Q}{T}$ можно назвать приведенным количеством теплоты, полученным в конечном процессе. Пользуясь этой терминологией, равенству Клаузиуса (40.3) можно дать следующую формулировку. *Приведенное количество теплоты, полученное системой при любом квазистатическом круговом процессе, равно нулю.* Эквивалентной является следующая формулировка. *Приведенное количество теплоты, квазистатически полученное системой, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.* Этот важный результат позволяет ввести новую функцию состояния, называемую энтропией.

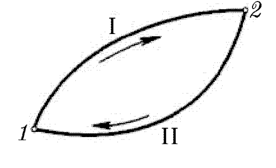


Рис. 30

Энтропия системы есть функция ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной. Разность энтропий в двух равновесных состояниях 2 и 1, по определению, равна приведенному количеству теплоты, которое надо сообщить системе, чтобы перевести ее из состояния 1 в состояние 2 по любому квазистатическому пути. Таким образом, если энтропии в состояниях *1* и *2* обозначить буквами S_1 и S_2, то по определению

$$S_2 - S_1 = \int\limits_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{40.4}$$

Значение произвольной постоянной, с которой определена энтропия, не играет роли. В этом отношении с определением энтропии дело обстоит

так же, как с определением энергии. Физический смысл имеет не сама энтропия, а лишь *разность энтропий*. Условно энтропию системы в каком-либо определенном состоянии можно принять за нуль. Тогда определится и значение произвольной постоянной в выражении для энтропии.

3. Итак, по определению

$$S = \int\limits_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T}, \qquad (40.5)$$

где интеграл берется для произвольного квазистатического процесса, переводящего систему в рассматриваемое состояние из другого состояния, условно принятого за начальное. Для дифференциала функции S имеем

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{квст}}. \qquad (40.6)$$

Как уже неоднократно подчеркивалось, δQ не является дифференциалом какой бы то ни было функции. Однако формула (40.6) показывает, что *если δQ есть элементарное количество теплоты, квазистатически полученное системой, то после деления на T оно переходит в полный дифференциал функции состояния — энтропии.*

4. В качестве примера вычислим энтропию S одного моля идеального газа. Для всякого бесконечно малого квазистатического процесса с идеальным газом

$$\delta Q = C_V\,dT + P\,dV = C_V(T)\,dT + RT\,\frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V(T)\,\frac{dT}{T} + R\,\frac{dV}{V},$$

$$S = \int C_V(T)\,\frac{dT}{T} + R\ln V.$$

Если теплоемкость C_V не зависит от температуры, то интеграл легко берется, и мы получаем

$$S = C_V \ln T + R\ln V + \text{const}. \qquad (40.7)$$

Если газ содержит ν молей, то

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R\ln V + \text{const}.$$

Надо, однако, иметь в виду, что это выражение было получено в предположении, что число молекул в газе остается постоянным. Поэтому *аддитивная постоянная в выражении для энтропии может зависеть от числа частиц в газе*. Эту постоянную следует определить так, чтобы энтропия S была пропорциональна числу частиц газа или, что то же самое, числу молей ν. Этому условию удовлетворяет выражение

$$S = \nu\Big(C_V \ln T + R\ln\frac{V}{\nu} + \text{const}\Big), \qquad (40.8)$$

или

$$S = \frac{N}{N_A}\left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{N} + \text{const}\right). \qquad (40.9)$$

В обоих выражениях аддитивная постоянная в скобках уже не зависит от числа частиц газа. Формулы (40.8) и (40.9) применимы к идеальным газам не только с постоянным, но и с переменным числом частиц.

5. Если квазистатический процесс — адиабатический, то $\delta Q = 0$, а следовательно, $dS = 0$, $S = \text{const}$. Таким образом, всякий квазистатический адиабатический процесс есть процесс, происходящий при постоянной энтропии. Поэтому его можно также назвать *изэнтропическим процессом.*

ЗАДАЧИ

1. Показать, что для любого вещества политропа может пересекать изотерму не более чем в одной точке.

Доказательство. Допустив противоположное, предположим, что A и B — две соседние точки, в которых политропы пересекаются с изотермой (рис. 31). Применим к циклу $ACBDA$ равенство Клаузиуса. На политропе ADB теплоемкость C постоянна, а потому

$$\int\limits_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = C \int\limits_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = 0.$$

(Интеграл обращается в нуль, так как $T_A = T_B$, поскольку точки A и B лежат на изотерме.) На изотерме ACB

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}.$$

Таким образом, равенство Клаузиуса сводится к $Q = 0$, где Q — теплота, полученная системой. Но для кругового процесса $Q = A$. Значит, площадь цикла $ACBDA$ равна нулю, что может быть тогда и только тогда, когда между точками A и B политропа и изотерма пересекаются между собой. Это противоречит предположению, что A и B — соседние точки пересечения политропы с изотермой.

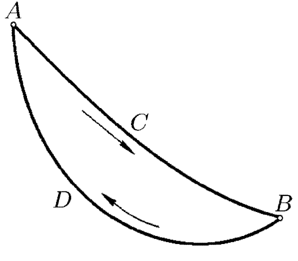


Рис. 31

2. Показать, что для любого вещества адиабата может пересекать изотерму не более чем в одной точке.

3. Цикл состоит из двух изохор и двух изобар (рис. 32). Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями C_V и C_P температуры T_1, T_2, T_3, T_4 связаны соотношением $T_1 T_3 = T_2 T_4$.

Решение. Применив к рассматриваемому циклу равенство Клаузиуса, получим

$$(C_P - C_V) \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0,$$

откуда и следует требуемое соотношение, так как $C_P - C_V \neq 0$.

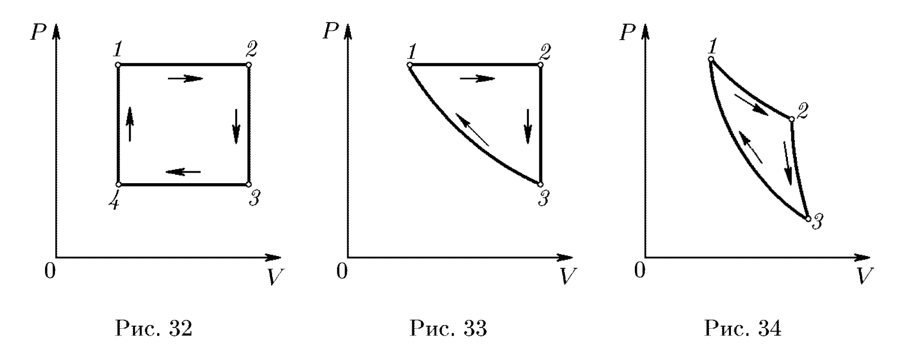


Рис. 32 Рис. 33 Рис. 34

4. Цикл состоит из изобары *12*, изохоры *23* и адиабаты *31* (рис. 33). Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями C_V и C_P температуры T_1, T_2, T_3 связаны соотношением

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\gamma, \quad \text{где} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

5. Определить работу цикла, совершаемого любым веществом и состоящего из изотермы *12*, политропы *23* и адиабаты *31* (рис. 34). Известно, что теплоемкость тела на политропе *23* равна C, а температуры на изотерме *12* и в состоянии *3* равны соответственно T_1 и T_3.

Ответ. $A = C[T_1 \ln(T_1/T_3) - (T_1 - T_3)]$.

6. Цикл состоит из двух изотерм *12*, *34* с температурами T_1 и T_2 и двух изохор *23*, *41* (рис. 35). На изотерме с температурой T_1 получено количество теплоты Q_1. Определить работу цикла, если теплоемкость рабочего вещества C_V зависит только от его температуры, но не зависит от объема.

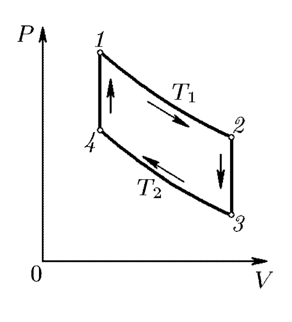


Рис. 35

Ответ. $A = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$.

7. Произвольная термодинамическая система квазистатически переходит из равновесного состояния *1* в равновесное состояние *2* двумя способами. В первом способе система адиабатически охлаждается до температуры T_0, затем изотермически получает теплоту и, наконец, адиабатически переходит в состояние *2*. Во втором способе переход осуществляется по произвольному пути, однако так, что на каждом участке этого пути система получает теплоту, а ее температура остается выше T_0. Показать, что в первом способе для перевода системы из состояния *1* в состояние *2* требуется меньшая затрата теплоты, чем во втором.

Решение. Пусть *1342* схематически изображает первый переход, а *152* — второй (рис. 36). Применяя к ним равенство Клаузиуса и учитывая, что на адиабатах *13* и *42* система теплоту не получает, напишем

$$\int\limits_{152} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1342} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0},$$

где Q_0 — теплота, полученная на изотерме *34*. По условию $T > T_0$ и $\delta Q > 0$, а потому

$$\int\limits_{152} \frac{\delta Q}{T} < \int\limits_{152} \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0},$$

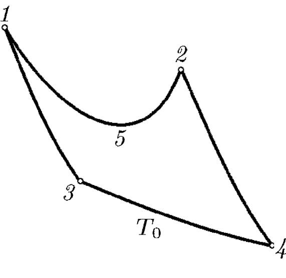


Рис. 36

где Q — теплота, полученная на пути *152*. Комбинируя последнее неравенство с предыдущим равенством, получаем $Q > Q_0$.

8. Показать, что разность энтропий системы в состояниях *2* и *1* (при условии, что $S_2 > S_1$) может быть определена как наименьшее количество теплоты, которое требуется сообщить системе, чтобы квазистатически перевести ее из состояния *1* в состояние *2* и притом так, чтобы при переходе температура системы не опускалась ниже одного кельвина.

9. Если во всех точках изотермы коэффициент теплового расширения равен нулю, то такая изотерма совпадает с адиабатой. Доказать.

Решение. Пусть во всех точках изотермы $(\partial V/\partial T)_P = 0$. Тогда из (8.3) следует, что $(\partial P/\partial T)_V = 0$. На изотерме ввиду соотношения (34.2)

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV = -P\,dV,$$

а потому $\delta Q = dU + P\,dV = 0$. Значит, изотерма во всех точках должна совпадать с адиабатой.

10. В цикле Карно в качестве холодильника выбрана вода при 4 °С. Так как коэффициент теплового расширения при этой температуре равен нулю, то для осуществления цикла Карно не надо сообщать теплоту холодильнику (см. предыдущую задачу), т. е. КПД цикла равен единице. В чем ошибочность этого рассуждения?

Ответ. 1) Если бы коэффициент теплового расширения обращался в нуль на всем протяжении изотермы, то она совпадала бы с адиабатой, и цикл Карно между температурой 4 °С и какой-либо другой температурой осуществить было бы нельзя. 2) На самом деле для воды коэффициент теплового расширения обращается в нуль только в одной точке изотермы.

§ 41. Закон возрастания энтропии

1. Допустим, что система переходит из равновесного состояния *1* в равновесное состояние *2* (рис. 37), но процесс перехода является необратимым — на рисунке он изображен штриховой линией I. Вернем систему из состояния *2* в исходное состояние *1* квазистатически по какому-либо пути II. На основании неравенства Клаузиуса можно написать

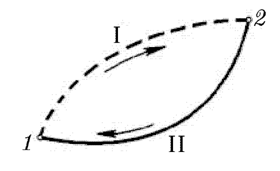


Рис. 37

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \equiv \int\limits_{\mathrm{I}} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{\mathrm{II}} \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0.$$

Так как процесс II квазистатический, то

$$\int\limits_{\text{II}} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2.$$

Поэтому неравенство Клаузиуса принимает вид

$$S_2 - S_1 \geqslant \int\limits_{1 \to 2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{41.1}$$

Здесь под T следует понимать температуру окружающей среды, при которой она отдает системе количество теплоты δQ.

Если система адиабатически изолирована, то $\delta Q = 0$, и интеграл в (41.1) обращается в нуль. Тогда

$$S_2 \geqslant S_1. \tag{41.2}$$

Таким образом, *энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать; она либо возрастает, либо остается постоянной*. Это — *закон возрастания энтропии*. Если $S_2 > S_1$, то переход адиабатически изолированной системы из состояния *2* в состояние *1* невозможен, так как он сопровождался бы убыванием энтропии. Наоборот, адиабатический переход системы из состояния с меньшей энтропией *1* в состояние с большей энтропией *2* не противоречит постулату второго начала термодинамики и в этом смысле является возможным. Второе начало, таким образом, позволяет судить о *направлении процессов*, которые могут происходить в природе.

2. В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример. Пусть один моль идеального газа заключен в цилиндр с твердыми адиабатическими стенками (рис. 38). Цилиндр разделен на две части твердой перегородкой AB. Сначала газ занимает одну из этих частей с объемом V_1. Во второй части — вакуум. Затем перегородка убирается или в ней делается отверстие. Газ начинает перетекать во вторую часть цилиндра, пока не выравняются давления и температуры в обеих частях. Является ли описанный процесс обратимым? Для ответа на этот вопрос вычислим изменение энтропии газа. В результате описанного процесса внутренняя энергия газа не меняется, так как он заключен в жесткую адиабатическую оболочку. Не меняется и температура газа, поскольку она однозначно определяется его внутренней энергией (закон Джоуля). Обозначим через T общую температуру в начале и конце процесса, через V_1 — начальный, а через V_2 — конечный объемы газа. Чтобы вычислить изменение энтропии газа, надо перевести его из начального состояния в конечное *квазистатически*. Это можно сделать, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем, имеющим температуру T. Бесконечно медленно уменьшая давление на газ, можно

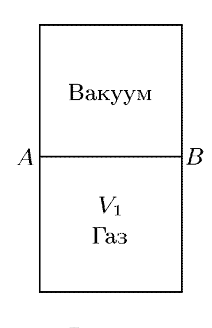


Рис. 38

его изотермически перевести в конечное состояние с объемом V_2. При этом газ будет заимствовать теплоту от нагревателя и превышать ее в эквивалентную работу.

Для изотермического процесса

$$\delta Q = P\,dV = RT\,\frac{dV}{V},$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = R\,\frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$S_2 - S_1 = R\int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R\ln\frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Энтропия возросла. Поэтому адиабатическое расширение газа в пустоту — необратимый процесс.

Обратим внимание на следующую тривиальную, но довольно распространенную ошибку. Говорят, что в рассматриваемом примере теплота не подводится, т. е. $\delta Q = 0$, а потому также $dS = \delta Q/T = 0$. Отсюда заключают, что $S = \mathrm{const}$, т. е. энтропия в начальном и конечном состояниях одна и та же. Ошибка состоит в том, что равенством $dS = \delta Q/T$ в приведенном примере пользоваться нельзя. Оно относится *только к квазиравновесным процессам*. Для неравновесных процессов это равенство не имеет места. По самому определению энтропии, даваемому интегралом (40.5), интеграл должен быть взят для произвольного, но обязательно *квазистатического процесса*, переводящего систему из начального состояния в конечное.

§ 42. Обобщение понятия энтропии на неравновесные состояния

1. Понятие энтропии, как оно введено выше, относится только к равновесным состояниям. Однако оно может быть обобщено и на неравновесные состояния. Рассмотрим это обобщение для того случая, когда система, находящаяся в неравновесном состоянии, может быть мысленно разбита на отдельные макроскопические подсистемы, каждая из которых практически находится в равновесии, так что ее внутреннее состояние можно характеризовать, например, двумя параметрами T и P. Вообще говоря, подсистемы могут совершать макроскопические движения. Параметры, характеризующие внутреннее состояние подсистем и их макроскопическое движение, могут плавно меняться от подсистемы к подсистеме. В этом случае говорят, что имеет место *локальное термодинамическое равновесие*. Примером может служить жидкость или газ в состоянии макроскопического движения, как оно понимается в гидродинамике и аэродинамике. Можно говорить об энтропии S_i каждой из подсистем в том смысле, в каком это понятие было введено в § 40. Тогда энтропию всей системы можно определить

как сумму энтропий таких подсистем:

$$S = \sum S_i. \tag{42.1}$$

Макроскопические подсистемы, на которые мысленно разбивается вся система, должны быть выбраны настолько малыми, чтобы сумма (42.1) уже не менялась при дальнейшем дроблении системы. Мы не утверждаем, что это можно сделать всегда. Мы подчеркиваем только, что наше расширенное понятие энтропии пока что относится лишь к тем случаям, когда это сделать можно.

2. При таком обобщенном понимании энтропии теорема о ее возрастании остается в силе. Для доказательства рассмотрим сначала адиабатически изолированную систему, заключенную в жесткую оболочку и состоящую из n подсистем с температурами $T_1, T_2, \ldots, T_n$. Предположим сначала, что все подсистемы находятся в покое, химически не реагируют и не перемешиваются друг с другом (например, в результате диффузии), между ними может происходить только теплообмен. Если δQ_i — элементарное количество теплоты, полученное i-й подсистемой в результате теплообмена, то, как было показано в § 16,

$$\sum_{i=1}^{n} \delta Q_i = 0. \tag{42.2}$$

В процессе теплообмена система, поскольку она изолирована, стремится к вполне определенному равновесному состоянию. В этом процессе одни подсистемы нагреваются, получая положительные количества теплоты δQ_i, другие подсистемы охлаждаются — для них δQ_i отрицательны. На основании неравенства Клаузиуса можно написать для i-й подсистемы

$$\Delta S_i \geqslant \int \frac{\delta Q_i}{T_i},$$

а, следовательно, для всей системы

$$\Delta S \geqslant \int \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i}. \tag{42.3}$$

Разобьем все подсистемы на две группы: более горячую группу I (с номерами подсистемы от 1 до m), для которой δQ_i отрицательны, и более холодную группу II (с номерами от $m+1$ до n), для которой δQ_i положительны. Запишем неравенство (42.3) в виде

$$\Delta S \geqslant \int \left(\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{i=m+1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} \right).$$

Первая сумма отрицательна, вторая — положительна. Очевидно, эти суммы можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_\text{I}} \sum_{i=1}^{m} \delta Q_i = \frac{\delta Q_\text{I}}{T_\text{I}},$$

$$\sum_{i=m+1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_\text{II}} \sum_{i=m+1}^{n} \delta Q_i = -\frac{\delta Q_\text{II}}{T_\text{II}}.$$

Здесь δQ_I — полное количество теплоты, полученное в элементарном процессе первой, а δQ_II — второй группой подсистем, T_I и T_II — надлежащим образом усредненные температуры подсистем этих групп. Очевидно, что $T_\text{I} > T_\text{II}$. Кроме того, $\delta Q_\text{I} + \delta Q_\text{II} = 0$, $\delta Q_\text{I} < 0$. Последние два неравенства выражают тот факт, что в процессе теплообмена более теплое тело всегда охлаждается, а менее теплое — нагревается. Этот факт является следствием постулата Клаузиуса, выражающего второе начало термодинамики. Таким образом,

$$\Delta S \geqslant \int \left(\frac{\delta Q_\text{I}}{T_\text{I}} + \frac{Q_\text{II}}{T_\text{II}} \right) = \int \left(\frac{1}{T_\text{II}} - \frac{1}{T_\text{I}} \right) \delta Q_\text{II} > 0,$$

т. е. в результате теплообмена энтропия всей системы возрастает.

3. Допустим теперь, что подсистемы не только обмениваются теплом, но и совершают макроскопическое движение. Если система изолирована, то благодаря внутренним процессам трения макроскопическое движение в конце концов прекратится, а его кинетическая энергия перейдет в тепло. Неравенство (42.3) сохраняет силу и в этом случае. Однако теперь все величины δQ_i возрастут, а с ними возрастет и величина, стоящая в правой части неравенства (42.3). Поэтому неравенство $\Delta S \geqslant 0$ только усилится.

4. Освободимся теперь от ограничения, что адиабатическая оболочка, в которую заключена система, жесткая. Пусть адиабатическая оболочка эластична. Тогда при ее растяжениях и сжатиях над системой будет производиться механическая работа, и в системе возникнет макроскопическое движение. Само по себе возникновение макроскопического движения непосредственно не влияет на энтропию системы, поскольку оно не сопровождается сообщением или отнятием теплоты. Его влияние сказывается косвенно — через превращение в теплоту кинетической энергии макроскопического движения. А такое превращение, как мы видели, ведет лишь к возрастанию энтропии. Поэтому нет необходимости предполагать, что оболочка жесткая. Достаточно, чтобы она лишь адиабатически изолировала систему.

5. Случаи, когда в системе происходят химические реакции или процессы перемешивания, в общем виде мы разбирать не будем. Частный случай смешения двух газов будет разобран в следующем параграфе. Здесь же ограничимся следующим замечанием. Доказательство неравенства (41.2) было проведено в общем виде для любых процессов,

происходящих в системе. Единственное ограничение состоит в том, что начальное и конечное состояния системы должны быть равновесными. Естественно ожидать, что возрастание энтропии в неравновесном процессе, переводящем систему из равновесного состояния *1* в равновесное состояние *2*, всегда происходит монотонно. Если это так, то неравенство (41.2) справедливо также для любых неравновесных состояний *1* и *2*, из которых первое предшествует второму. Для доказательства достаточно состояния *1* и *2* рассматривать как промежуточные неравновесные состояния в адиабатическом процессе, переводящем систему из равновесного состояния *3* в равновесное же состояние *4*.

6. Если состояние системы таково, то ее нельзя разбить на макроскопические части, находящиеся в локальном термодинамическом равновесии, то приведенное обобщение понятия энтропии теряет смысл. Однако статистическая физика позволяет распространить понятие энтропии и закон ее возрастания и на такие состояния (см. § 80).

7. Клаузиус, рассматривая всю Вселенную как замкнутую систему, свел содержание второго закона термодинамики к утверждению: «Энтропия Вселенной стремится к максимуму». Когда этот максимум будет достигнут, во Вселенной прекратятся какие бы то ни было процессы. Действительно, каждый процесс приводил бы к возрастанию энтропии, а это невозможно, так как энтропия уже достигла своего предельного — максимального — значения. Таким образом, согласно Клаузиусу, во Вселенной в конце концов должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы уже невозможны. Такое состояние было названо *тепловой смертью Вселенной*. Собственно говоря, для такого вывода совсем не требуется привлекать понятие энтропии и закон ее возрастания. Действительно, этот вывод есть не что иное, как общее начало термодинамики, распространенное на всю Вселенную. Однако и общее начало термодинамики и закон возрастания энтропии получены путем обобщения опытных фактов, относящихся к *ограниченным системам*. Распространение их на всю Вселенную есть экстраполяция, для которой нет оснований. Вселенная в целом может эволюционировать непрерывно и монотонно, никогда не приходя в состояние термодинамического равновесия. Такая возможность допускается, например, общей теорией относительности: благодаря наличию гравитационных полей гигантские космологические системы могут непрерывно эволюционировать в сторону возрастания энтропии, никогда, однако, не приходя в состояние с максимумом энтропии, так как такого состояния вообще не существует. Другая критика концепции тепловой смерти Вселенной была дана Больцманом (см. § 80, п. 6).

ЗАДАЧА

Два твердых тела с постоянными теплоемкостями C_1 и C_2 и температурами T_1 и T_2 образуют замкнутую систему. В результате теплообмена температуры их выравниваются, и система приходит в равновесное состояние. Доказать непосредственным расчетом, что энтропия системы возрастает.

Решение. Пусть T — установившаяся температура системы. Ее можно определить, исходя из требования постоянства внутренней энергии: $C_1T_1 + C_2T_2 = (C_1 + C_2)T$. Приращение энтропии первого тела $\Delta S_1 = C_1 \ln(T/T_1)$, второго — $\Delta S_2 = C_2 \ln(T/T_2)$, всей системы — $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$. Для исследования знака ΔS введем обозначения $\alpha = C_2/C_1$, $x = T_2/T_1$. Величины α и x существенно положительны. После несложных преобразований получаем

$$\Delta S = C_1\left\{\ln\frac{1+\alpha x}{1+\alpha} + \alpha\ln\frac{1+\alpha x}{x(1+\alpha)}\right\}.$$

Отсюда при $x = 1$ (т. е. при $T_1 = T_2$) получаем $\Delta S = 0$, как и должно быть. Для производной имеем

$$\frac{d\Delta S}{dx} = C_1\,\frac{\alpha x - \alpha}{x(1+\alpha x)}.$$

Производная обращается в нуль при $x = 1$, положительна при $x > 1$ и отрицательна при $x < 1$. Значит, при $x = 1$ приращение ΔS минимально и монотонно возрастает по обе стороны этого минимума. Таким образом, при $x \neq 1$ (т. е. при $T_1 \neq T_2$) энтропия системы возрастает.

§ 43. Возрастание энтропии при диффузии газов. Парадокс Гиббса

1. Пусть два идеальных газа *1* и *2* заключены в закрытом сосуде с твердыми адиабатическими стенками, так что объем сосуда V остается неизменным. В начальный момент газы отделены один от другого непроницаемой перегородкой и имеют общую температуру T. Затем перегородка убирается, и начинается необратимый процесс смещение газов. В конце концов он прекращается, и система переходит в равновесное состояние, в котором оба газа равномерно перемешаны. Температура в конечном состоянии будет такая же, что и в начальном состоянии, так как система изолирована, а газы — идеальные. Как изменится энтропия системы после смещения?

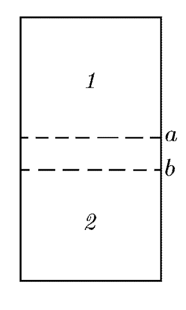


Рис. 39

При термодинамическом определении энтропии задача сводится к вычислению интеграла $\int \frac{\delta Q}{T}$ для процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное. Этот процесс может быть любым, но обязательно квазистатическим. Действительно происходящий процесс смещения, возникающий после удаления перегородки, не годится, так как он не квазистатический. Однако принципиально возможно смешать оба газа квазистатически, если только газы не тождественны. Это можно сделать, например, следующим образом.

Допустим, что перегородка, разделяющая газы в начальном состоянии, состоит из двух идеальных полупроницаемых перегородок a и b, сложенных вместе (рис. 39). Перегородка a беспрепятственно пропускает газ *1*, но абсолютно непроницаема для газа *2*. Перегородка

b, напротив, пропускает газ *2*, но непроницаема для газа *1*. Идеальные полупроницаемые перегородки в действительности не существуют, но они допустимы в рассуждениях, применяющихся в мысленных экспериментах [1].

Сложная перегородка, состоящая из перегородок a и b, очевидно, непроницаема и для газа *1* и для газа *2*. Устранив адиабатическую изоляцию системы, приведем ее в тепловой контакт с термостатом, температура которого поддерживается постоянной и равной T. Затем перемещением перегородки b заставим газ *1* квазистатически расширяться от первоначального объема V_1 до конечного объема V. При таком расширении газ *1* совершает работу, и для поддержания температуры постоянной к нему надо подводить тепло. Приращение энтропии газа *1* найдется по формуле (40.7). Поскольку температура остается постоянной, оно равно

$$\Delta_1 S = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1},$$

где ν_1 — число молей первого газа. Состояние газа *2* при этом меняться не будет. Теперь будем таким же образом перемещать полупроницаемую перегородку a, чтобы газ *2* квазистатически заполнил весь объем сосуда. Состояние газа *1* при этом не изменится, а энтропия газа *2* получит приращение

$$\Delta_2 S = \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2},$$

где ν_2 — число молей газа *2*, а V_2 — его начальный объем. В результате система придет в то же конечное состояние, что и в описанном выше реальном процессе смешения. Приращение энтропии всей системы

$$\Delta S = R\left(\nu_1 \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V}{V_2}\right). \tag{43.1}$$

Оно положительно, так как $V_1 < V$ и $V_2 < V$. Энтропия возросла. Это доказывает, что самопроизвольный процесс смешения газов в адиабатической оболочке, описанный в начале этого параграфа, действительно необратим.

2. Формула (43.1) приводит к парадоксальному выводу, называемому *парадоксом Гиббса* (1839–1903). Допустим, что газы *1* и *2* тождественны. Тогда по формуле (43.1) возрастание энтропии ΔS по-прежнему остается. Например, если перегородка делит один и тот же газ в количестве ν молей на две равные части, то $\nu_1 = \nu_2 = \nu/2$, $V_1 = V_2 = V/2$, и формула (43.1) дает

$$\Delta S = \nu R \ln 2.$$

[1] Для водорода наилучшим известным приближением к идеальной полупроницаемой перегородке является горячая палладиевая фольга, пропускающая этот газ.

Однако конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального. Энтропия возросла, а состояние системы не изменилось. В этом и состоит парадокс Гиббса.

Для понимания парадокса Гиббса существенно заметить, что формула (43.1) доказана нами только для случая, когда смешивающиеся газы *1* и *2 существенно различны*. Для тождественных газов наши рассуждения неприменимы. Перегородки, проницаемые или непроницаемые для газа *1*, останутся таковыми же и для газа *2*, тождественного с ним. Принципиально невозможно перемешать тождественные газы квазистатическим способом, описанным выше.

Для тождественных газов $\Delta S = 0$, и формула (43.1) неприменима. Но этой формулой можно пользоваться всегда, когда атомы или молекулы смешивающихся газов различны, хотя бы это различие и было сколь угодно малым. Теоретически допустим предельный переход, в котором свойства атомов одного газа неограниченно приближаются к свойствам атомов другого газа. Возрастание энтропии должно было бы сохраниться и при таком предельном переходе. Эйнштейн (1879–1955) видел в этом определенную трудность, свойственную классическому описанию явлений природы. Такой трудности не существует в квантовой физике, где состояния физических систем дискретны. В частности, число различных типов атомов конечно, а потому нельзя выполнить такой предельный переход, в котором свойства одного атома непрерывно переходили в свойства другого.

§ 44. Различные понимания второго начала термодинамики

Термин «второе начало термодинамики» употребляется в физике уже более ста лет. Однако до сих пор разные авторы вкладывают в него различное содержание. Хотя этот вопрос и чисто терминологический, имеет смысл коротко остановиться на нем.

Наиболее логично поступают те авторы, которые понимают под вторым началом основной постулат: постулат Томсона–Планка, постулат Клаузиуса или эквивалентные им утверждения.

Другие авторы сводят содержание второго начала термодинамики к двум положениям, являющимся следствиями основного постулата: 1) существованию энтропии S как функции состояния системы; 2) принципу возрастания энтропии. Эти два положения, как впервые отметила Т. А. Афанасьева-Эренфест (1876–1964), логически независимы друг от друга. В самом деле, существование функции S совершенно не зависит от необратимости естественных процессов, отраженной в формулировке основного постулата. Это видно уже из того, что в основу доказательства существования энтропии S можно было бы положить прямо противоположный постулат, например, такой: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы нагревание теплового резервуара за счет механической работы». Доказательство же возрастания энтропии существенно опирается именно на основной постулат, а не на обратное ему утверждение. Если бы было справедливо обратное утверждение, то энтропия адиабатически изолированной системы не возрастала бы, а убывала.

Наконец, многие авторы по примеру Афанасьевой-Эренфест понимают под вторым началом термодинамики только одно следствие основного постулата, а именно существование энтропии как функции состояния системы. Основанием для такого понимания может служить замечание, что все соотношения, имеющие характер равенств, выводимые из второго начала термодинамики, используют лишь одно свойство энтропии — ее бесконечно малое приращение является полным дифференциалом.

§ 45. Термодинамические функции

1. Наряду с энтропией можно пользоваться множеством других, связанных с ней функций состояния. Рассмотрим главнейшие из них.

Если процесс квазистатический, то $\delta Q = T\,dS$. Для такого процесса уравнение первого начала

$$\delta Q = dU + P\,dV \tag{45.1}$$

можно переписать в виде

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{45.2}$$

Если ввести энтальпию $I = U + PV$, то можно исключить U и получить

$$dI = T\,dS + V\,dP. \tag{45.3}$$

Так как $T\,dS = \delta Q$, то при постоянном давлении $dI = \delta Q$. Отсюда видно, что *энтальпия есть такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении дает количество теплоты, полученное системой*. По этой причине энтальпию называют также *тепловой функцией* или *теплосодержанием*.

Особенно важное значение в термодинамики имеют две функции состояния: *свободная энергия* Ψ, введенная Гельмгольцем, и *термодинамический потенциал* Φ, введенный Гиббсом. Эти функции состояния определяются выражениями

$$\Psi = U - TS, \tag{45.4}$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV. \tag{45.5}$$

Для их дифференциалов легко получить

$$d\Psi = -S\,dT - P\,dV, \tag{45.6}$$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP. \tag{45.7}$$

При изотермическом процессе $dT = 0$, а потому $d\Psi = -P\,dV = -\delta A$. Отсюда $A = \Psi_1 - \Psi_2$. Следовательно, *свободная энергия есть функция состояния системы, убыль которой в квазистатическом изотермическом процессе дает работу, произведенную системой*.

Соотношения (45.2), (45.3), (45.6) и (45.7) наводят на мысль рассматривать внутреннюю энергию U как функцию аргументов S и V, энтальпию I — как функцию S и P, свободную энергию Ψ — как функцию T и V, термодинамический потенциал Φ — как функцию T и P:

$$U = U(S, V), \quad I = I(S, P), \quad \Psi = \Psi(T, V), \quad \Phi = \Phi(T, P). \tag{45.8}$$

Такого рода соотношения называются *каноническими уравнениями состояния вещества*. Они были систематически введены в термодинамику Гиббсом. Гиббс отметил, что каждое из канонических уравнений состояния дает более богатую информацию о свойствах вещества, чем термическое или калорическое уравнения состояния в отдельности. *Каноническое уравнение состояния, в какой бы из четырех форм* (45.8) *оно ни было взято, содержит полные сведения о термических и калорических свойствах вещества.* Действительно, из уравнений (45.8) получаем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S dP,$$

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T dV, \quad d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T dP.$$

Сравнение этих соотношений с соотношениями (45.2), (45.3), (45.6) и (45.7) дает

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{45.9}$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S, \tag{45.10}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T, \tag{45.11}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{45.12}$$

Отметим два следствия выведенных уравнений. Из определения функций Ψ и Φ следует $U = \Psi + TS$, $I = \Phi + TS$. Подставив сюда выражения для энтропии из формул (45.11) и (45.12), получим

$$U = \Psi - T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \tag{45.13}$$

$$I = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P. \tag{45.14}$$

Эти уравнения называются *уравнениями Гиббса–Гельмгольца.* Сразу можно отметить пользу, которую можно извлечь из этих уравнений. Часто бывает легко найти свободную энергию Ψ с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры. Это можно сделать, вычислив изотермическую работу, совершаемую системой. Тогда формула (45.13) позволяет с той же неопределенностью найти и внутреннюю энергию системы.

Если известна функция $U = U(S, V)$, то дифференцированием ее по S и V можно найти температуру и давление системы, т. е. получить полные сведения о ее термических свойствах. Затем по формуле (45.1) можно найти δQ и соответствующие теплоемкости, т. е. получить полные сведения также и о калорических свойствах системы. То же самое

можно сделать с помощью любого из оставшихся трех канонических уравнений состояния.

2. Далее, вторичным дифференцированием из соотношений (45.9) находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial^2 V}{\partial V\,\partial S}.$$

Отсюда на основании известной теоремы анализа о перемене порядка дифференцирования следует:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \tag{45.15}$$

Аналогично,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \tag{45.16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{45.17}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{45.18}$$

Эти и подобные им соотношения называются *соотношениями взаимности*, или *соотношениями Максвелла.* Они постоянно используются для вывода различных соотношений между величинами, характеризующими термодинамически равновесные состояния системы. Такой метод вывода называется *методом термодинамических функций*, или *термодинамических потенциалов*, в отличие от *метода циклов*, о котором говорилось в § 34. Поясним его на двух примерах.

Пример 1. Рассмотрим бесконечно малый квазистатический изотермический процесс. Поделив соотношение (45.2) на dV, найдем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P,$$

или на основании соотношения (45.17)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{45.19}$$

Пример 2. Для такого же процесса делением на dP из формулы (45.3) получаем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

или на основании соотношения (45.18)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{45.20}$$

Соотношения (45.19) и (45.20) были получены в § 34 методом циклов. Формально метод термодинамических функций проще метода циклов.

3. Термодинамические функции I, Ψ и Φ были введены нами для систем с *двумя степенями свободы*, т. е. таких систем, внутреннее состояние которых определяется двумя параметрами. Все сказанное нетрудно обобщить и на *системы со многими степенями свободы*. Надо только во всех соотношениях выражение для элементарной работы $\delta A = P\,dV$ заменить выражением (12.5). В результате получаются следующие определения:

$$I = U + \sum A_i a_i \quad \text{(энтальпия)}, \tag{45.21}$$

$$\Psi = U - TS \quad \text{(свободная энергия)}, \tag{45.22}$$

$$\Phi = \Psi + \sum A_i a_i \quad \text{(термодинамический потенциал)}. \tag{45.23}$$

Для дифференциалов соответствующих функций получаем

$$dU = T\,dS - \sum A_i\,da_i, \tag{45.24}$$

$$dI = T\,dS + \sum a_i\,dA_i, \tag{45.25}$$

$$d\Psi = -S\,dT - \sum A_i\,da_i, \tag{45.26}$$

$$d\Phi = -S\,dT + \sum a_i\,dA_i. \tag{45.27}$$

4. Если число частиц N в системе может изменяться, то в формуле (45.2) надо добавить член $\mu^*\,dN$, учитывающий изменение внутренней энергии газа за счет изменения числа частиц. Вместо (45.2) следует писать

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu^* dN. \tag{45.28}$$

Такой же член добавится в правых частях формул (45.3), (45.6), (45.7). Величина μ^* в термодинамике называется *химическим потенциалом*. Из этого определения следует

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I}{\partial N}\right)_{P,S}. \tag{45.29}$$

Все термодинамические величины можно разделить на *интенсивные и экстенсивные. Интенсивные величины — это такие, которые зависят только от внутреннего состояния тел, но не от их размеров*. К ним относятся, например, температура и давление. *Экстенсивные величины — это такие, которые изменяются пропорционально массе системы, если при этом внутреннее состояние ее не меняется.* Примерами таких величин являются внутренняя и свободная энергия, энтропия, термодинамический потенциал и пр. Найдем общий вид зависимости некоторых из этих величин от числа N частиц в системе. Начнем с термодинамического потенциала Φ. Для систем с переменным числом частиц он является функцией T, P и N, т. е. $\Phi = \Phi(T, P, N)$. Сохраняя T и P неизменными, увеличим число частиц

в α раз. Тогда Φ возрастает в такое же число раз, а потому $\alpha\Phi = \Phi(T, P, \alpha N)$. Выберем теперь α так, чтобы $\alpha N = 1$, т. е. $\alpha = 1/N$. Тогда

$$\Phi = N\Phi(T, P, 1). \tag{45.30}$$

Отсюда

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \Phi(T, P, 1), \tag{45.31}$$

$$\Phi = \mu^*(T, P)N. \tag{45.32}$$

Химический потенциал μ^* может быть, таким образом, *истолкован как термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице.*

Через остальные термодинамические функции химический потенциал не может быть истолкован столь просто. Например, для свободной энергии можно написать $\Psi = \Psi(T, V, N)$. При увеличении N в α раз в такое же число раз увеличивается не только Ψ, но и V, т. е. $\alpha\Psi = \Psi(T, \alpha V, \alpha N)$. Полагая снова $\alpha = 1/N$, получаем

$$\Psi = N\Psi(T, V/N, 1). \tag{45.33}$$

Число частиц N стоит не только в качестве множителя, но и под знаком функции $\Psi(T, V/N, 1)$. Поэтому $\mu^* = (\partial\Psi/\partial N)_{T,V} \neq \Psi(T, V/N, 1)$.

Термодинамическое определение μ^* не однозначно. Величины U и S определены с точностью до произвольных аддитивных постоянных U_0 и S_0, а, следовательно, Ψ и Φ — с точностью до линейной функции температуры $U_0 - S_0 T$. Если бы U_0 и S_0 не зависели от числа частиц N, то их наличие никак не сказалось бы на величине μ^*. Но U_0 и S_0 могут зависеть от N. В этом случае в выражении для μ^* появится в качестве слагаемого произвольная линейная функция температуры. Для однозначности определения надо фиксировать начала отсчета энергии и энтропии.

§ 46. Термодинамическая теория эффекта Джоуля–Томсона

1. Об эффекте Джоуля–Томсона мы говорили в § 19, но пользовались только первым началом термодинамики. Учтем теперь и второе начало. Пусть по разные стороны пробки в опыте Джоуля–Томсона (см. рис. 18) поддерживается малая разность давлений ΔP. Соответствующая ей разность температур ΔT измеряется в опыте. Течение газа предполагается установившимся. Задача теории состоит в том, чтобы, зная ΔP и уравнение состояния газа, вычислить ΔT. Как было показано в § 19, при прохождении через пробку энтальпия газа I не меняется: $\Delta I = 0$. Пренебрегая величинами высшего порядка малости, можно написать

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Так как $(\partial I/\partial T)_P = C_P$, а $(\partial I/\partial P)_T$ определяется выражением (45.20), то отсюда находим

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P}. \tag{46.1}$$

Индекс I в левой части, как всегда, указывает, что в ходе процесса энтальпия I не меняется.

Если газ идеальный, то $V = RT/P$, $T(\partial V/\partial T)_P = V$, а потому $\Delta T = 0$. Таким образом, *для идеальных газов эффект Джоуля–Томсона не имеет места.* Но для реальных газов, вообще говоря, происходит либо нагревание, либо охлаждение. Этот вопрос мы подробно разберем в § 104 после того, как в нашем распоряжении будет приближенное уравнение состояния реальных газов (уравнение Ван-дер-Ваальса).

2. Повышение или понижение температуры реального газа при стационарном течении его через пробку называется *дифференциальным эффектом Джоуля–Томсона.* Этим названием хотят подчеркнуть, что величины ΔT и ΔP, входящие в формулу (46.1), являются малыми, так что их отношение можно заменить частной производной $(\partial T/\partial P)_I$. Наряду с дифференциальным эффектом различают также *интегральный эффект Джоуля–Томсона.* В этом случае разность давлений, проходимая текущим газом, велика (обычно десятки и даже сотни атмосфер). Изменения температуры также значительны. Поэтому интегральный эффект применяется в технике для получения низких температур (см. § 105).

Интегральный эффект осуществляется путем *дросселирования газа*, т. е. протеканием его через вентиль (малое отверстие), по разные стороны которого поддерживается большая разность давлений (см. § 25). В этом случае также сохраняется энтальпия, как это было показано в § 25. Дросселирование не является равновесным процессом. Однако начальное и конечное состояния газа являются равновесными. Они полностью определяются заданием энтальпии и давления. При вычислении изменения температуры реальный процесс можно заменить квазистатическим процессом, происходящим при постоянной энтальпии, т. е. рассуждать так, как если бы интегральный эффект Джоуля–Томсона состоял из непрерывной последовательности дифференциальных эффектов. Таким путем получаем выражение

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P}\, dP. \tag{46.2}$$

Разумеется, такая замена реального процесса квазистатическим годится только для вычисления параметров газа в конечном состоянии. Результат получается правильным не потому, что оба процесса тождественны, а потому, что они приводят *к одному и тому же* конечному состоянию.

3. Вильям Томсон использовал дифференциальный эффект Джоуля–Томсона для градуировки термометра в абсолютной термодинамической шкале. Допустим, что проводится опыт Джоуля–Томсона с каким-либо реальным газом. Температура газа измеряется с помощью произвольного термометра — эту эмпирическую температуру будем обозначать буквой τ. Задача сводится к нахождению функции $T = T(\tau)$. Очевидно

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\Delta T}{\Delta \tau}\,\frac{\Delta \tau}{\Delta P},$$

или, заменяя конечные приращения дифференциалами,

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{dT}{d\tau}\,\frac{\Delta \tau}{\Delta P}.$$

Далее,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT} = C'_P\,\frac{d\tau}{dT},$$

где C'_P — теплоемкость при постоянном давлении, измеренная в эмпирической температурной шкале, т. е.

$$C'_P = (\delta Q/d\tau)_P.$$

Формула (45.1) переходит в

$$\frac{dT}{d\tau}\,\frac{\Delta \tau}{\Delta P} = \frac{T\left(\dfrac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \dfrac{d\tau}{dT} - V}{C'_P\,\dfrac{d\tau}{dT}}, \quad \text{откуда} \quad \frac{dT}{T} = \frac{\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{1 + \dfrac{C'_P}{V}\,\dfrac{\Delta \tau}{\Delta P}},$$

или после интегрирования

$$T = T_0 \exp \int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{1 + \dfrac{C'_P}{V}\,\dfrac{\Delta \tau}{\Delta P}}\,d\tau. \tag{46.3}$$

Здесь T_0 и τ_0 — температуры какой-либо одной реперной точки по абсолютной и эмпирической температурным шкалам соответственно. Все величины, стоящие в правой части под знаком интеграла, могут быть измерены экспериментально, так как для этого требуется измерять температуру лишь по эмпирической шкале. Поэтому интеграл может быть вычислен как функция эмпирической температуры τ. Тем самым будет установлена функциональная связь $T = T(\tau)$.

Удобно в качестве эмпирического термометра взять газовый термометр, наполненный тем же газом, с которым производится опыт Джоуля–Томсона. В этом случае по определению газовой абсолютной температуры $PV = A\tau$, где A — постоянная. Следовательно, $\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P = \dfrac{A}{PV} = \dfrac{1}{\tau}$. Кроме того, величина $\dfrac{C'_P}{V}\,\dfrac{\Delta \tau}{\Delta P}$ мала по сравнению с единицей, так что квадратом ее можно пренебречь. В этом приближении интеграл, входящий в формулу

(46.3), переходит в

$$\int_{\tau_0}^{\tau} \left(1 - \frac{C'_P}{V}\,\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\right)\frac{d\tau}{\tau} = \ln\frac{\tau}{\tau_0} - \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{PC'_P}{A\tau^2}\,\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau.$$

Интеграл в правой части является малой поправкой. В принятом нами приближении постоянную A, стоящую под знаком этого интеграла, можно заменить на универсальную газовую постоянную R. Это дает

$$T = \frac{T_0}{\tau_0}\,\tau\,\exp\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{PC'_P}{R\tau^2}\,\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau.$$

Входящий сюда интеграл также мал по сравнению с единицей, а потому приближенно

$$T = \frac{T_0}{\tau_0}\,\tau\left[1 + \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{PC'_P}{R\tau^2}\,\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau\right]. \tag{46.4}$$

При вычислениях по этой формуле за исходную следует взять температуру тройной точки воды $T_0 = \tau_0 = 273{,}16$ К. После этого по формуле (46.4) можно вычислить поправку к показаниям газового термометра для любой температуры τ. При этом для гелия в широком температурном интервале $C'_P/R \approx 5/3$ (1,67).

ЗАДАЧИ

1. Показать, что в процессе Джоуля–Томсона энтропия газа увеличивается.

Решение. Для вычисления изменения энтропии газа заменим реальный процесс Джоуля–Томсона квазистатическим изэнтальпическим процессом, переводящим систему в то же конечное состояние. Для такого процесса $dI = T\,dS + V\,dP = 0$, а потому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_I = -\frac{V}{T} < 0.$$

Учитывая, что давление в процессе Джоуля–Томсона понижается, заключаем отсюда, что энтропия S возрастает.

2. Сосуд с твердыми адиабатическими стенками разделен на две части твердой адиабатической перегородкой. По одну сторону перегородки находится газ, по другую — вакуум. Вывести общую терминологическую формулу для температуры газа, которая установится в нем после удаления перегородки. Применить полученную формулу к идеальному газу и показать, что в этом случае изменения температуры не произойдет.

Решение. Так как над газом не производится работа и теплота не подводится, то после удаления перегородки и установления равновесия внутренняя энергия газа не изменится. Реальный процесс, совершаемый газом, является неравновесным и очень сложным. Однако начальное и конечное состояния равновесны, а температура газа в равновесном состоянии определяется двумя параметрами, за которые удобно взять внутреннюю энергию и объем газа. При вычислении изменения температуры реальный процесс можно заменить квазистатическим процессом при постоянной внутренней

энергии. Для такого процесса

$$T_2 - T_1 = \int\limits_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV. \tag{46.5}$$

Для вычисления частной производной, входящей в этот интеграл, надо дифференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

положить равным нулю. Если еще воспользоваться формулами (18.3) и (34.2), то получится

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - T(\partial P/\partial T)_V}{C_V}. \tag{46.6}$$

Окончательно

$$T_2 - T_1 = \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{P - T(\partial P/\partial T)_V}{C_V}\, dV. \tag{46.7}$$

Для идеального газа эта формула дает $T_2 - T_1 = 0$.

§ 47. Общие замечания о методе термодинамических функций. Примеры

Метод термодинамических функций, в сущности, основан на том, что если некоторая величина f, характеризующая состояние системы при термодинамическом равновесии, есть функция других величин x и y, а ее дифференциал представлен в виде

$$df = X(x, y)\, dx + Y(x, y)\, dy,$$

то

$$X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x. \tag{47.1}$$

Из соотношений типа (47.1) и выводятся различные термодинамические равенства. Именно так были получены соотношения (45.19) и (45.20).

Применяя этот метод, необходимо, однако, убедиться, что выражение $X\,dx + Y\,dy$ является именно дифференциалом (полным дифференциалом) функции состояния $f(x, y)$, а не просто какой-то бесконечно малой величиной. Иначе можно прийти к ошибочным выводам. Приведем один пример неправильного рассуждения такого рода. Допустим, что элементарное количество теплоты δQ мы стали рассматривать как дифференциал некоторой функции состояния $Q = Q(T, P)$. По первому началу этот дифференциал

$$dQ = dU + P\,dV = dI - V\,dP,$$

или

$$dQ = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T - V\right] dP.$$

Применяя к этому выражению соотношение (47.1), получим

$$\frac{\partial^2 I}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T - V\right], \quad \text{откуда} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0.$$

Отсюда заключаем, что тепловое расширение тел невозможно, а это находится в резком противоречии с опытом. Противоречие получилось потому, что теплоту Q мы *неправильно* рассматривали как функцию состояния системы, а δQ — как дифференциал этой функции. На самом деле такой функции не существует. Для того чтобы предостеречь читателя от ошибок такого рода, бесконечно малые величины мы обозначали символом δ, если они не были полными дифференциалами функций состояния. Символ же d сохранен только для обозначения таких бесконечно малых величин, которые являются полными дифференциалами.

При выводе некоторых термодинамических теорем встречаются производные, не входящие в соотношения (45.15)–(45.18). В таком случае эти производные надо выразить через величины (45.15)–(45.18). Для примера найдем связь между адиабатической $(\partial V/\partial P)_S$ и изотермической $(\partial V/\partial P)_T$ сжимаемостями изотропного вещества. Используя формулы (45.15)–(45.18), находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Отсюда почленным делением получается

$$\frac{(\partial V/\partial P)_S}{(\partial V/\partial P)_T} = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\right].$$

Дифференцирование в первой квадратной скобке производится при постоянном объеме V, а во второй — при постоянном давлении P. Поэтому на основании правила дифференцирования сложной функции

$$\frac{(\partial V/\partial P)_S}{(\partial V/\partial P)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{C_V}{C_P} = \frac{1}{\gamma},$$

так как $T(\partial S/\partial T)_V = C_V$, $T(\partial S/\partial T)_P = C_P$. Этот результат был уже получен иным путем в задаче к § 23.

В заключение приведем еще несколько примеров на применение методов термодинамических функций.

1. Найдем связь между адиабатическими и изотермическими модулями объемного сжатия K_S и K_T физически однородного и изотропного вещества. По определению этих модулей

$$K_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad K_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Преобразуем производную $(\partial P/\partial V)_S$. Величины P, V, T связаны уравнением состояния. Кроме того, в рассматриваемом случае между ними есть еще одно соотношение, выражающее адиабатичность процесса. В адиабатическом процессе переменные P, V, T, S могут рассматриваться как функции одной из них. Возьмем в качестве независимой переменной температуру T. Тогда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Ввиду уравнения состояния между величинами P, T, S в любом состоянии существует функциональная зависимость. То же относится к величинами T, V, S. Поэтому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

и далее

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

Правую часть преобразуем с помощью соотношений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T(\partial S/\partial T)_P}{T(\partial S/\partial T)_V} = \frac{(\delta Q/dT)_P}{(\delta Q/dT)_V} = \frac{C_P}{C_V},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

В результате получим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \text{или} \quad K_S = \gamma K_T, \tag{47.2}$$

где $\gamma = C_P/C_V$. Таким образом, адиабатический модуль всестороннего сжатия в γ раз больше изотермического модуля. Этот результат был уже получен иным способом в § 23 (см. задачу к § 23).

2. Выведем еще раз формулу для разности теплоемкостей $C_P - C_V$. По определению энтропии и теплоемкости

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{47.3}$$

Рассматривая энтропию S как функцию температуры и объема, можем написать

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Таким образом,

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{47.4}$$

Приведем еще без подробных доказательств несколько полезных термодинамических соотношений:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \tag{47.5}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \tag{47.6}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{47.7}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \tag{47.8}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{47.9}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{47.10}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \tag{47.11}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \tag{47.12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \tag{47.13}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{47.14}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{47.15}$$

§ 48. Максимальная работа и свободная энергия

1. Рассмотрим какую-либо термодинамическую систему в произвольном, вообще говоря, неравновесном состоянии. Пусть она граничит со средой, температура T_0 которой поддерживается постоянной. Система может обмениваться теплотой только с этой средой. С остальными телами теплообмена нет. Что касается работы, производимой системой, то в общем случае она слагается из двух частей: из работы над рассматриваемой средой и над всеми остальными телами. Эту общую работу, как обычно, будем обозначать буквой A. Пусть система переходит из состояния *1* в состояние *2*. В соответствии с первым началом термодинамики $A = U_1 - U_2 + Q$. Работа A и количество сообщенной теплоты Q зависят от вида процесса, переводящего систему из состояния *1* в

состояние *2*. Второе начало термодинамики позволяет указать верхний предел для работы A. Согласно неравенству Клаузиуса

$$S_2 - S_1 \geqslant \int\limits_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T_0},$$

или ввиду предполагаемого постоянства температуры T_0

$$S_2 - S_1 \geqslant \frac{Q}{T_0}.$$

Подставив сюда $Q = A - U_1 + U_2$ и введя обозначение

$$Y = U - T_0 S, \tag{48.1}$$

получим

$$A \leqslant Y_1 - Y_2. \tag{48.2}$$

Знак равенства относится к обратимым процессам. Таким образом, работа, которую может совершить система, не может превзойти убыли функции $Y \equiv U - T_0 S$.

В частности, когда температура системы T все время равна температуре окружающей среды T_0, функция Y переходит в свободную энергию системы $Y = \Psi = U - TS$. В этом случае $A \leqslant \Psi_1 - \Psi_2$. Знак равенства относится к обратимым процессам. Таким образом, для обратимого процесса $T = T_0$,

$$A_{\text{макс}} = \Psi_1 - \Psi_2. \tag{48.3}$$

Если воспользоваться уравнением Гиббса–Гельмгольца (45.13), то выражение (48.3) легко преобразовать к виду

$$A_{\text{макс}} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial(\Psi_1 - \Psi_2)}{\partial T}\right)_V,$$

или

$$A_{\text{макс}} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial A_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_V. \tag{48.4}$$

Эта формула называется *уравнением Гиббса–Гельмгольца для максимальной работы*. Она имеет многочисленные применения.

2. Из изложенного становятся ясными мотивы, которыми руководствовался Гельмгольц, назвавший величину $\Psi = U - TS$ свободной энергией системы. Величина U есть внутренняя, или полная, энергия системы. Но если система находится в тепловом контакте со средой, температура которой T поддерживается постоянной, то только часть этой энергии, а именно $U - TS$, может быть использована для получения работы. В этом смысле она и является свободной. Оставшаяся часть при сохранении неизменной температуры среды, с которой установлен тепловой контакт, в работу превращена быть не может. Она называется *связанной энергией*. В предельном случае $T \to 0$ различие между внутренней и свободной энергиями пропадает.

3. Наряду с полной работой A в термодинамике часто рассматривают так называемую *полезную работу*. Хотя это понятие для физических приложений и не необходимо, приведем нужные разъяснения. Понятие полезной работы вводится в тех случаях, когда рассматриваемая (вообще говоря, неравновесная) термодинамическая система помещена в среду, находящуюся в равновесии и поддерживаемую при постоянной температуре T_0 и постоянном давлении P_0. Предполагается, что система может производить работу не только против давления среды P_0, но и над другими телами. Эта последняя составная часть работы и называется полезной работой. Работа, производимая против давления среды P_0, представляется выражением $P_0(V_2-V_1)$. Эту часть нужно вычесть из полной работы A, чтобы получить полезную работу $A^{\text{полезн}}$. Для нее из формулы (48.2) получаем

$$A^{\text{полезн}} \leqslant Z_1 - Z_2, \tag{48.5}$$

где

$$Z = Y + P_0V = U - T_0S + P_0V. \tag{48.6}$$

В частности, когда температура и давление среды равны температуре и давлению самой системы, функция Z переходит в термодинамический потенциал $Z = \Phi = U - TS + PV$. В этом случае

$$A^{\text{полезн}} \leqslant \Phi_1 - \Phi_2. \tag{48.7}$$

Максимальная полезная работа получается при обратном процессе и равна $A^{\text{полезн}}_{\text{макс}} = \Phi_1 - \Phi_2$. Для этой работы по аналогии с формулой (48.4) получаем *вторую формулу Гиббса–Гельмгольца*

$$A^{\text{полезн}}_{\text{макс}} = I_1 - I_1 + T\left(\frac{\partial A^{\text{полезн}}_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_P. \tag{48.8}$$

Когда термодинамическая система состоит только из твердых и жидких тел, изменением ее объема при всех процессах, как правило, можно пренебречь. В этих случаях различие между полной работой A и работой $A^{\text{полезн}}$ пропадает. Для газообразных систем, напротив, это различие может быть существенным.

ЗАДАЧА

Используя результаты этого параграфа, дать другое решение задачи 2 § 37.

§ 49. Электродвижущая сила гальванического элемента

1. В качестве примера применения термодинамики к электрическим явлениям рассмотрим вопрос об электродвижущей силе гальванического элемента.

Разумеется, термодинамика не может ответить на вопрос, как и почему в гальваническом элементе возникает электрический ток. Опираяся на опыт, она констатирует лишь, что гальванический элемент есть неравновесная термодинамическая система, приближающаяся к состоянию равновесия с

возникновением электрического тока. Этого оказывается достаточно для того, чтобы термодинамическими средствами установить количественное соотношение между электродвижущей силой гальванического элемента и некоторыми другими его характеристиками.

Будем считать, что процесс приближения к состоянию равновесия происходит *квазистатически*. Как и всякий квазистатический процесс, этот процесс является обратимым в узком смысле слова. Изменение направления протекающего тока вызывает химические реакции, противоположные тем, которые происходят в элементе при нормальном направлении тока. Если это условие выполнено, то гальванический элемент называют *обратимым*. Такой элемент всегда можно привести к начальному состоянию, изменив в нем направление тока на обратное.

Для обратимости гальванического элемента необходимо, чтобы джоулево тепло, выделяющееся в нем, было пренебрежимо мало. Поэтому в дальнейшем предполагается, что ток I, протекающий через элемент, сколь угодно мал, т. е. полное сопротивление цепи бесконечно велико. Это не накладывает никаких ограничений на значение проходящего заряда q, так как время прохождения электрического тока может быть сколь угодно большим.

При таких условиях можно полностью пренебречь джоулевым количеством теплоты по сравнению с работой, совершаемой электродвижущей силой $\mathscr{E}$ элемента. Действительно, работа электродвижущей силы в течение времени t равна $\mathscr{E}It$, тогда как джоулева теплота, выделяющаяся внутри элемента за то же время, равна R_iI^2t, где R_i — внутреннее сопротивление элемента, т. е. величина конечная. Если силу тока рассматривать как бесконечно малую первого порядка, то работа элемента будет также первого порядка малости, тогда как джоулева теплота — второго порядка малости. Ясно поэтому, что при $I \to 0$ джоулевой теплотой по сравнению с работой можно пренебречь.

2. В основу термодинамической теории гальванического элемента можно положить различные термодинамические соотношения. Мы будем предполагать, что элемент — *электролитический*, т. е. состоит из одних только твердых и жидких тел. Газовые элементы рассматривать не будем. Таким образом, наша система механической работы в обычном смысле этого слова, т. е. работы по перемещению макроскопических тел, не совершает. Вся работа системы сводится к работе электродвижущей силы элемента, поддерживающей в цепи электрический ток. При прохождении через цепь заряда dq гальванический элемент совершает электрическую работу $\delta A = \mathscr{E}\,dq$. Элемент представляет собой термодинамическую систему с *одной степенью свободы*, в которой роль обобщенной координаты a_i играет заряд q, а обобщенной силы — электродвижущая сила $\mathscr{E}$. Поэтому, чтобы прийти к искомому соотношению, достаточно в уравнении (34.9) положить $a_i = q$, $A_i = \mathscr{E}$. При этом можно считать, что электродвижущая сила $\mathscr{E}$ может зависеть лишь от температуры электролита, так как в обычных условиях внешнее давление и объем электролита в элементе практически остаются постоянными. Имея это в виду, можно написать

$$\frac{\partial U}{\partial q} = T\,\frac{d\mathscr{E}}{dT} - \mathscr{E}, \tag{49.1}$$

или

$$\mathscr{E} - T\,\frac{d\mathscr{E}}{dt} = u, \tag{49.2}$$

где $u = -\partial U/\partial q$ есть уменьшение внутренней энергии элемента при прохождении через него единицы количества электричества. Уравнение (49.2), установленное Гельмгольцем в 1882 г., и решает поставленную задачу. Его можно переписать в виде

$$T^2 \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathscr{E}}{T}\right) = -u. \qquad (49.3)$$

Отсюда интегрированием находим

$$\mathscr{E}(T) = -T \int\limits_{T_0}^{T} \frac{u(T)}{T^2}\, dT + \mathscr{E}(T_0). \qquad (49.4)$$

Эта формула позволяет вычислить электродвижущую силу гальванического элемента при любой температуре T, если известно ее значение при какой-либо одной температуре T_0.

3. Вильям Томсон в 1851 г. дал иную формулу для электродвижущей силы обратимого гальванического элемента. Рассуждения его основывались на законе сохранения энергии. При прохождении единичного заряда гальванический элемент совершает работу $\mathscr{E}$. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии элемента. Это приводит к формуле Томсона $\mathscr{E} = u$. Сравнение с формулой Гельмгольца (49.2) показывает, что формула Томсона дает верный результат только в том случае, когда электродвижущаяся сила $\mathscr{E}$ не зависит от температуры. В общем случае равенство $\mathscr{E} = u$ не имеет места. Выясним, в чем недостаточность рассуждений Томсона, и попутно дадим новый вывод формулы Гельмгольца (49.2). Элементарная работа гальванического элемента при прохождении бесконечно малого заряда dq всегда дается выражением $\mathscr{E}\, dq$. Но если через элемент проходит конечный заряд q (например, $q = 1$), то работа может быть представлена произведением $\mathscr{E} q$ только в том случае, когда значение $\mathscr{E}$ *поддерживается постоянным*. Поскольку $\mathscr{E}$ зависит от T, для этого необходимо поддерживать температуру T постоянной, т. е. подводить или отводить теплоту. Это количество теплоты и не было учтено Томсоном.

Будем поддерживать температуру T постоянной. Тогда работа при прохождении единичного заряда будет равна $\mathscr{E}$. С другой стороны, в обратимом изотермическом процессе та же работа равна убыли свободной энергии системы. В соответствии с формулой (48.3) это означает, что $\mathscr{E} = A_{\text{макс}}$, и формула (49.2) получится из формулы (48.4), если в последней положить $A_{\text{макс}} = \mathscr{E}$, $U_1 - U_2 = u$.

4. Уравнение (49.2) можно записать в другом виде, отнеся уменьшение внутренней энергии не к единице прошедшего электричества, а к одному молю вещества, выделившегося на одном из электродов. Обозначим это уменьшение внутренней энергии через $u_{\text{моль}}$. Связь между u и $u_{\text{моль}}$ легко установить с помощью *закона электролиза Фарадея* (1791–1867). Согласно этому закону число молей вещества, выделившегося на одном из электродов при прохождении заряда q, определяется выражением

$$\nu = \frac{q}{nF}, \qquad (49.5)$$

где $F \approx 96500$ Кл/моль — универсальная постоянная (постоянная Фарадея), а n — валентность. Отсюда следует, что единичный заряд $q = 1$ выделяет на

электроде $1/nF$ молей. Внутренняя энергия при этом уменьшается на u. Поэтому при выделении одного моля вещества уменьшение внутренней энергии будет в nF раз больше, т. е. $u_{\text{моль}} = nFu$. С помощью этого соотношения уравнение (49.2) преобразуется в

$$\mathscr{E} - T\,\frac{d\mathscr{E}}{dT} = \frac{1}{nF}\,u_{\text{моль}}. \tag{49.6}$$

§ 50. Общие критерии термодинамической устойчивости

Допустим, что адиабатически изолированная система находится в термодинамическом равновесии, причем ее энтропия S в рассматриваемом состоянии максимальна, т. е. больше энтропий всех возможных бесконечно близких состояний, в которые система может перейти без подвода или отвода тепла. Тогда можно утверждать, что самопроизвольный адиабатический переход системы во все эти состояния невозможен, т. е. система находится в *устойчивом термодинамическом равновесии*. Действительно, если бы такой переход был возможен, то энтропии начального 1 и конечного 2 состояний были бы связаны соотношением $S_1 > S_2$. Но это соотношение находится в противоречии с принципом возрастания энтропии, согласно которому при адиабатических переходах должно быть $S_1 \leqslant S_2$. Таким образом, мы приходим к следующему критерию термодинамической устойчивости.

Если система адиабатически изолирована и ее энтропия в некотором равновесном состоянии максимальна, то это состояние термодинамически устойчиво. Это значит, что система, оставаясь адиабатически изолированной, не может самопроизвольно перейти ни в какое другое состояние.

В приложениях термодинамики к конкретным вопросам часто бывает удобно вместо адиабатической изоляции системы накладывать на ее поведение другие ограничения. Тогда критерии термодинамической устойчивости изменятся. Особенно удобны два критерия.

1. Пусть система окружена средой, температура которой поддерживается постоянной. Кроме того, объем системы V также поддерживается постоянным, например, система заключена в жесткую оболочку. В этих условиях работа системы A всегда равна нулю и соотношение (48.2) переходит в $Y_1 - Y_2 \geqslant 0$. Следовательно, функция $Y \equiv U - T_0 S$ может только уменьшаться или оставаться неизменной. Отсюда, рассуждая, как и раньше, получаем следующий критерий термодинамической устойчивости.

Если температура окружающей среды T_0 и объем системы V поддерживаются постоянными и в рассматриваемом состоянии функция $Y = U - T_0 S$ минимальна, то состояние системы термодинамически устойчиво. В частности, если температура среды равна температуре системы, роль функции Y выполняет свободная энергия $\Psi = U - TS$.

2. Допустим теперь, что система со всех сторон окружена средой, температура T_0 и давление P_0 которой поддерживаются постоянными. Никакой работы, помимо работы против внешнего давления P_0, система совершать не может. Иными словами, полезная работа системы всегда равна нулю, так что соотношение (48.5) дает $Z_2 \leqslant Z_1$. Все самопроизвольные процессы в системе могут идти только с уменьшением функции $Z \equiv Y + P_0V$. Поэтому *если функция Z в некотором равновесном состоянии достигла минимума, то равновесие будет устойчивым. В частности, когда $P = P_0$, это утверждение относится к термодинамическому потенциалу системы $\Phi = F + PV$.*

Приведем еще два, менее употребительные, условия термодинамической устойчивости. В них роль потенциальных функций выполняют внутренняя энергия U и энтальпия I.

3. Перепишем неравенство Клаузиуса (41.1) в виде

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Пусть энтропия и объем системы поддерживаются постоянными. Тогда $S_2 - S_1 = 0$ и $\delta A = P\,V = 0$, поэтому предыдущее неравенство дает

$$\int \frac{dU}{T} \leqslant 0.$$

Так как $T > 0$, то отсюда следует, что $dU \leqslant 0$. Если объем и энтропию системы поддерживать постоянными, то самопроизвольные процессы в ней могут идти лишь с уменьшением внутренней энергии. Если внутренняя энергия системы достигла минимума, то дальнейшие процессы в системе становятся невозможными. Это приводит к следующему критерию термодинамической устойчивости.

Если объем и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума внутренней энергии, то равновесие термодинамически устойчиво.

4. *Если давление и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума энтальпии, то равновесие термодинамически устойчиво.*

Для доказательства этого положения следует переписать неравенство Клаузиуса в виде

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dI - VP}{T}$$

и повторить предыдущие рассуждения.

§ 51. Принцип Ле-Шателье–Брауна и устойчивость термодинамического равновесия

1. В заключение этой главы рассмотрим принцип, сформулированный французским ученым Ле-Шателье (1850–1936) в 1884 г. и, в расширенном виде, немецким физиком Брауном (1850–1918) в 1887 г.

Этот принцип позволяет предвидеть *направление течения процесса* в системе, когда она выведена внешним воздействием из состояния устойчивого равновесия. *Принцип Ле-Шателье–Брауна* не является столь всеобъемлющим, как второе начало термодинамики. В частности, он не позволяет высказывать никаких количественных заключений о поведении системы. Необходимым условием применимости принципа Ле-Шателье–Брауна является наличие *устойчивости равновесия*, из которого система выводится внешним воздействием. Он неприменим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например, к взрывам. Принцип Ле-Шателье–Брауна был сформулирован как обобщение знаменитого и всем хорошо известного электродинамического *правила Ленца* (1804–1865), определяющего направление индукционного тока. Он гласит:

Если система находится в устойчивом равновесии, то всякий процесс, вызванный в ней внешним воздействием или другим первичным процессом, всегда бывает направлен таким образом, что он стремится уничтожить изменения, произведенные внешним воздействием или первичным процессом.

Ле-Шателье и Браун применяли главным образом индуктивный метод, рассмотрев большое число примеров, которые, по их мнению, являются частными случаями сформулированного ими общего правила. Данная ими формулировка была, однако, столь туманной, что не допускала в каждом конкретном случае однозначного применения правила. Неопределенность можно устранить и получить точные математические формулы, выражающие принцип Ле-Шателье–Брауна, если к рассматриваемой проблеме привлечь критерии устойчивости термодинамического равновесия, сформулированные в предыдущем параграфе.

2. Последующие результаты основаны на том, что устойчивость равновесия системы формулируется как условие *минимума или максимума* некоторой функции состояния, которую мы будем в дальнейшем обозначать через f. Эти результаты применимы поэтому не только к проблемам термодинамики, но и к проблемам механики или электродинамики, в которых устойчивость равновесия также связывается с минимумом или максимумом некоторых функций. При этом всегда можно пользоваться либо только условием минимума, либо только условием максимума. Действительно, если в положении равновесия функция f максимальна, то вместо нее можно взять функцию — f, которая будет уже минимальна. Условимся всегда так выбирать функцию f, чтобы в положении равновесия она была *минимальна*. Функция f должна зависеть от внутренних параметров, определяющих состояние системы. Часть из этих параметров может быть фиксирована, т. е. не должна меняться. Остальные параметры могут меняться в результате внешних процессов. Эти параметры мы будем называть *свободными* и обозначать буквами $x, y, z, \ldots$ В качестве функции f можно взять, например, величину Z, определяемую выражением (48.6). Если рассматриваемая система физически однородна и изотропна, то свободных параметров будет два. В качестве этих параметров можно взять, например, S и V. Но если система неоднородна, то ее внутренняя энергия U может зависеть не только от S и V, но и от других параметров. Например, если система состоит из

двух фаз: жидкости и ее пара, то параметров будет три. В качестве третьего параметра можно взять, например, массу пара или массу жидкости.

3. Закрепим все свободные параметры, за исключением двух x и y, которым предоставим возможность изменяться. Тогда f может рассматриваться как функция только двух аргументов x и y. Разумеется, в положении равновесия она будет также минимальна, как и функция $f(x, y, z, \ldots)$ всех свободных параметров. Поэтому в этом положении ее частные производные первого порядка должны обращаться в нуль. Обозначив их через $X(x, y)$ и $Y(x, y)$, можем написать в положении равновесия

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \equiv X(x, y) = 0, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \equiv Y(x, y) = 0. \tag{51.1}$$

Величины X и Y играют роль *обобщенных сил*, действующих в системе. При этом по свойством частных производных имеет место соотношение

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \tag{51.2}$$

выполняющееся при любых значениях x и y.

4. Соотношения (51.1) являются *необходимыми условиями равновесия*. Однако при их выполнении равновесие может быть и неустойчивым. Они могут соблюдаться и в точке максимума. *Условием устойчивости является минимум функции* f. Значит, в точке равновесия второй дифференциал

$$d^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\, dx^2 + 2\, \frac{\partial^2 f}{\partial x\, \partial y}\, dx\, dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\, dy^2 = \\ = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx^2 + 2\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dx\, dy + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy^2$$

должен быть положительным, каковы бы ни были бесконечно малые приращения аргументов dx и dy. Для этого в положении равновесия должны выполняться условия

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0,$$

$$\begin{vmatrix} (\partial X/\partial x)_y & (\partial X/\partial y)_x \\ (\partial X/\partial y)_x & (\partial Y/\partial y)_x \end{vmatrix} \geqslant 0. \tag{51.3}$$

Эти три условия не независимы. Каждое из первых двух условий является следствием другого и последнего условия. Ввиду соотношения (51.2) последнему условию можно придать следующую, более симметричную форму:

$$\begin{vmatrix} (\partial X/\partial x)_y & (\partial X/\partial y)_x \\ (\partial Y/\partial x)_y & (\partial Y/\partial y)_x \end{vmatrix} \geqslant 0. \tag{51.4}$$

Разделив обе части этого неравенства на существенно положительную величину $(\partial X/\partial x)_y$ и раскрыв детерминант, придадим ему вид

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \geqslant 0.$$

Обобщенная сила X является функцией параметров x и y, т. е. величины X, x, y функционально связаны. Поэтому к ним применимо тождество (8.9),

которое дает

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0} \geqslant 0. \tag{51.5}$$

В левой части последнего неравенства стоит частная производная величины Y по y при постоянном X (точнее, при $X = 0$, поскольку соотношение относится к точке равновесия). Действительно, рассматривая Y сначала как функцию x, y, а затем как функцию X, y можем написать

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X dy.$$

Полагая здесь $X = \text{const}$, $dX = 0$ и поделив обе части равенства на dy, получим тождество

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X. \tag{51.6}$$

Следовательно, третье условие принимает вид

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0} \geqslant 0. \tag{51.7}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \geqslant 0. \tag{51.8}$$

5. Сравним теперь значения производных (51.7) и (51.8) с значениями производных (51.4) и (51.3). Подставив в (51.6) значение производной $(\partial x/\partial y)_X$ из (51.5), получим

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x,$$

или на основании соотношения (51.2)

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \frac{(\partial X/\partial y)_x^2}{(\partial X/\partial x)_y}.$$

Числитель последней дроби, как всякий квадрат, не может быть отрицательным. Знаменатель, ввиду соотношения (51.3), существенно положителен. Значит, сама дробь не отрицательна, а потому должно иметь место неравенство

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0} \leqslant \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x. \tag{51.9}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \leqslant \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \tag{51.10}$$

6. Воспользуемся неравенствами (51.3), (51.4), (51.7) и (51.8) для вывода некоторых соотношений, в которых речь идет о сравнении знаков различных физических величин в состоянии устойчивого равновесия. Мы исходим из соотношения взаимности (51.2). Величина X есть функция x и y. Однако можно не конкретизировать независимые переменные, а сказать только, что X, x, y находятся в функциональной связи между собой. Отсюда следует, что имеет место тождество

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X.$$

Из четырех величин X, Y, x, y только две могут меняться независимо. Но если в процессе величина X поддерживается постоянной, то из оставшихся трех величин Y, x, y независимо может меняться только одна. Возьмем в качестве таковой величину Y. Тогда, применяя правило дифференцирования функции от функции, можем написать

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

В результате получим

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y = -\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y.$$

Производные $(\partial X/\partial y)_x$ и $(\partial Y/\partial x)_y$ имеют одинаковые знаки, так как в силу соотношения (51.2) они равны между собой. В состоянии устойчивого равновесия, как доказано выше, производные $(\partial X/\partial x)_y$, $(\partial Y/\partial y)_x$, $(\partial X/\partial x)_Y$, $(\partial Y/\partial y)_X$ существенно положительны. В результате получается следующий результат, который мы назовем *теоремой о знаках* [1].

В состоянии устойчивого равновесия совпадают знаки следующих шести производных:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x, \quad -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0}, \quad -\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \quad -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{Y=0}, \quad -\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y. \tag{51.11}$$

7. Доказанная теорема имеет прямое отношение к принципу Ле-Шателье–Брауна. Допустим, что нарушилось состояние равновесия системы, в результате которого параметр x получил бесконечно малое приращение $\Delta_1 x$, тогда как параметр y остался неизменным. Это вызовет изменение обобщенной силы на

$$\Delta Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

Но изменение силы Y на ΔY вблизи состояния равновесия влечет за собой изменение того же параметра x на

$$\Delta_2 x = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0} \Delta Y = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0} \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

По теореме о знаках знаки производных $(\partial Y/\partial x)_y$ и $(\partial x/\partial Y)_{X=0}$ противоположны, а потому противоположны и знаки бесконечно малых приращений $\Delta_1 x$ и $\Delta_2 x$. Таким образом, изменение параметра x влечет за собой такие процессы, которые препятствуют этому изменению. Этого и требует принцип Ле-Шателье–Брауна.

Неравенства (51.9) и (51.10) вместе с условиями положительности входящих в них производных также могут быть истолкованы в смысле принципа Ле-Шателье–Брауна. Действительно, рассмотрим такое нарушение равновесия, при котором параметр x получил бесконечно малое приращение Δx,

---

[1] По своей форме теорема о знаках имеет характер неравенства, поскольку совпадение знаков величин a и b можно записать в виде $a/b > 0$.

тогда как параметр y остался неизменным. При таком нарушении равновесия обобщенная сила X получит приращение:

$$\Delta_1 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Это, вообще говоря, нарушает условие равновесия $Y = 0$. Для того чтобы оно не нарушалось, обобщенная сила X при том же самом Δx должна была бы получить приращение

$$\Delta_2 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x.$$

Это приращение, согласно соотношению (51.10), по модулю меньше приращения $\Delta_1 X$. Поэтому для восстановления равновесия в системе должны существовать процессы, препятствующие нарастанию модуля Δx.

8. Применим теперь полученные результаты к вопросам термодинамики. Для этого надо конкретизировать потенциальную функцию f. Ограничимся рассмотрением физически однородных и изотропных тел. Подходящей потенциальной функцией может служить $Z = U - T_0 S + P_0 V$, в которой T_0 и P_0 — температура и давление среды, окружающей рассматриваемое тело. Эта функция минимальна в положении равновесия и содержит два свободных параметра, за которые можно принять энтропию S и объем V. Прочие функции U, I, F, Φ, Y для наших целей не годятся, так как они не имеют нужного числа свободных параметров. Например, условие равновесия, формулируемое с помощью потенциальной функции $U(S, V)$, требует минимума этой функции при постоянных S и V. Но если S и V фиксированы, то у функции U не остается ни одного свободного параметра. То же относится к функциям I, F, Φ. Функция $Y = U - T_0 S$ имеет один свободный параметр. Всеми этими функциями можно пользоваться, когда число параметров, определяющих внутреннее состояние системы, превышает два.

Роль «рассматриваемого тела» может играть какая-либо произвольно выбранная малая часть самого тела. Остальную часть можно рассматривать как «окружающую среду».

Если положить $F = Z(S, V)$, то обобщенными координатами будут $x = S$, $y = V$, а обобщенными силами —

$$X = \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_0, \quad Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P_0,$$

или ввиду соотношений (45.9)

$$X = T - T_0, \quad Y = P_0 - P. \tag{51.12}$$

Необходимые условия равновесия (51.1) требуют $T - T_0 = 0$, $P - P_0 = 0$. *При равновесии температура и давление тела равны температуре и давлению окружающей среды.*

Неравенства (51.3), (51.4), (51.7) и (51.8) переходят в

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0, \tag{51.13}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{51.14}$$

Физический смысл последних двух неравенств очевиден. Они показывают, *что объем тела уменьшается как при адиабатическом, так и при изотермическом повышении давления.* Первые два неравенства также имеют простой физический смысл. Для квазистатических процессов $\delta Q = T\,dS$.

Поэтому упомянутые неравенства можно переписать в виде

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P > 0, \tag{51.15}$$

или

$$C_V > 0, \quad C_P > 0. \tag{51.16}$$

Неравенства (51.9) и (51.10) переходят в

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leqslant -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \leqslant \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \tag{51.17}$$

или

$$C_P \geqslant C_V. \tag{51.18}$$

В случае идеальных газов последнее неравенство объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении он расширяется, и часть получаемой теплоты затрачивается на работу против внешнего давления. Однако такое объяснение не годится для тел, объем которых при нагревании уменьшается, например для воды между 0 и 4 °C. В то же время неравенство (51.18) справедливо в обоих случаях. Отсюда следует, что при нагревании при постоянном P затрачивается бóльшая работа против молекулярных сил, чем при нагревании при постоянном V.

9. Неравенства (51.13)–(51.18) являются необходимыми условиями устойчивости термодинамического равновесия. Допустим, например, что для некоторого физически однородного и изотропного вещества нарушено одно или оба условия (51.14). Заключим вещество в цилиндр, закрытый поршнем, который может в нем свободно перемещаться. Положим на поршень груз, создающий постоянное внешнее давление P_0. В состоянии равновесия это давление должно уравновешиваться внутренним давлением P: $P = P_0$. Всю систему поместим либо в термостат, температура которого поддерживается постоянной, либо адиабатически изолируем. Допустим, что поршень немного сместили вверх, так что объем тела V несколько увеличился. Это поведет к увеличению внутреннего давления P, так как по нашему предположению $\partial P/\partial V > 0$. Возникает разность давлений $P - P_0$, которая заставит поршень еще больше сместиться вверх. Это вызовет дальнейшее возрастание разности давлений $P - P_0$, и поршень все с большим и большим ускорением будет двигаться вверх. Рассуждая аналогично, придем к заключению, что смещение поршня вниз также поведет к появлению разности давлений, которая заставит вещество сжиматься, пока не будет нерушено условие $\partial P/\partial V > 0$. Таким образом, равновесных состояний, для которых условия (51.13) и (51.14) не соблюдаются, существовать не может. Такие состояния были бы абсолютно неустойчивы. Не то будет, если $\partial P/\partial V < 0$, как это имеет место в реальных условиях. Тогда при смещении поршня из положения равновесия всегда возникает разность давлений, препятствующая такому смещению. Это можно рассматривать как пример, подтверждающий принцип Ле-Шателье–Брауна.

10. Посмотрим теперь, что получилось бы, если бы теплоемкости вещества C_V и C_P были отрицательны. Поместим такое вещество в теплопроводящую оболочку, окруженную средой, температура T_0 которой поддерживается постоянной. Оболочка должна быть либо абсолютно жесткой, обеспечивающей постоянство объема тела, либо эластичной, не оказывающей никакого сопротивления расширению и сжатию тела. В последнем случае давление окружающей среды должно поддерживаться постоянным.

В состоянии равновесия температура тела T должна равняться температуре среды T_0. Допустим, что по какой-либо причине температура тела немного понизилась. Теплота самопроизвольно переходит всегда от тела с более высокой температурой к телу с менее высокой температурой. Поэтому при понижении температуры тела часть теплоты δQ перейдет от среды к телу. Это вызовет дальнейшее изменение температуры тела на dT. Величина dT должна быть отрицательной, так как по нашему предположению теплоемкость $\delta Q/dT$ отрицательна. Таким образом, температура тела еще более понизится. Это вызовет дальнейший переход теплоты от среды к телу и новое понижение его температуры. В результате температура тела будет неограниченно понижаться. Рассуждая аналогично, найдем, что всякое случайное повышение температуры тела приведет к неограниченному нагреванию его. Следовательно, при отрицательных теплоемкостях C_V и C_P устойчивое тепловое равновесие тела с окружающей средой невозможно. Напротив, когда указанные теплоемкости положительны, как это имеет место в действительности, всякое изменение температуры тела вызывает такие потоки теплоты, при которых возникшие разности температур сглаживаются, т. е. равновесие восстанавливается. Этого и требует принцип Ле-Шателье–Брауна.

11. Остается применить к рассматриваемому нами вопросу теорему о знаках. Ряд производных (51.11) теперь переходит в

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Эти величины могут быть как положительными, так и отрицательными. Но все они непременно должны иметь одинаковые знаки. Если принять во внимание соотношения Максвелла (45.15)–(45.18), то к указанным шести производным можно добавить еще две:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad \text{и} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

которые должны иметь те же самые знаки.

Учтем теперь, что для обратимых процессов $\delta Q = T\,dS$. Тогда теорему о знаках для физически однородного тела можно сформулировать следующим образом.

Восемь величин

$$\begin{gathered}-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \\ \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T, \quad -\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P\end{gathered} \tag{51.19}$$

всегда имеют одинаковые знаки.

Совпадение знаков $(\partial V/\partial T)_P$ и $(\partial T/\partial P)_S$ физически означает следующее. *Если температурный коэффициент объемного расширения тела положителен, то при адиабатическом сжатии его температура будет повышаться. Если же он отрицателен, то при адиабатическом сжатии температура будет понижаться.*

Аналогично, *если температурный коэффициент давления положителен*: $(\partial P/\partial T)_V > 0$, *то при адиабатическом расширении температура тела будет понижаться, а при адиабатическом сжатии — повышаться.*

Величины $(\delta Q/\partial V)_T$ и $(\delta Q/\partial P)_T$ называются *скрытыми теплотами изменения объема и изменения давления. Эти величины всегда имеют противоположные знаки.* Физический смысл $(\delta Q/\partial P)_V$ и $(\delta Q/\partial V)_P$ ясен, но они не получили специальных названий. Их знаки всегда одинаковы.

12. Остановимся в заключение еще на одном любопытном явлении, теоретически предсказанном В. Томсоном и экспериментально подтвержденном Джоулем. Последний экспериментально обнаружил, что резиновый жгут нагревается, если его быстро (адиабатически) растянуть. Отсюда Томсон сделал вывод, что при нагревании натянутого резинового жгута (при постоянном натяжении) его длина должна сокращаться. Этот вывод и был проверен на опыте Джоулем.

Теория этого явления содержится в общих положениях, изложенных в настоящей параграфе. Элементарная работа при расширении жгута представляется выражением $\delta A = -\tau dl$. Роль объема V играет длина жгута l, роль давления — натяжение τ, взятое с противоположным знаком. Поэтому ясно, что вместо функции $Z = U - T_0 S + P_0 V$ надо пользоваться функцией $U - T_0 S - \tau_0 l$. Тогда по теореме о знаках восемь величин

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau, \quad -\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S,$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_T, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_T, \quad -\left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_l, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_\tau$$

будут всегда иметь одинаковые знаки. Согласно опытам Джоуля производная $(\partial T/\partial l)_S$ положительна. Поэтому для резины должно быть $(\partial l/\partial T)_\tau < 0$. А это и значит, что если натяжение τ поддерживать постоянным, то при нагревании резинового жгута его длина должна уменьшаться. Большинство тел ведет себя иначе — при нагревании тела обычно расширяются. Такие тела при адиабатическом растяжении должны охлаждаться.

Заметим, что опытами П. Н. Лебедева (1866–1912) было показано, что коэффициент объемного расширения натянутой резины положителен. Отсюда следует, что при нагревании натянутого резинового жгута поперечные размеры его увеличиваются. Натянутая резина, таким образом, есть тело анизотропное. Температурный коэффициент линейного расширения ее в направлении натяжения отрицателен, а в перпендикулярном направлении — положителен.

Глава IV

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

§ 52. Уравнение теплопроводности

1. В этой главе будут рассмотрены элементы *математической теории теплопроводности*. Основы этой теории были заложены французским математиком Фурье (1768–1830) в первой четверти XIX века. Естественно, что Фурье исходил из представлений теории теплорода, которой тогда пытались объяснить все тепловые явления. Эти представления неверны. Но мы видели (см. § 16), что если объем системы или давление поддерживаются постоянными, то явления протекают так, как если бы теплота была каким-то веществом, которое может только перемещаться в пространстве, но не может создаваться или уничтожаться. Если постоянен объем системы, то количество теплоты следует отождествить с внутренней энергией, а если постоянно давление, то — с энтальпией системы. В обоих случаях математические основы теории теплопроводности Фурье остаются верными, хотя их физическое обоснование не имеет ничего общего с представлениями, из которых исходил сам Фурье.

В дальнейшем предполагается, что передача теплоты осуществляется исключительно путем теплообмена. Предполагается, что конвекции нет. В твердых телах это осуществляется само собой. В жидкостях же и газах надо позаботиться, чтобы конвекция была устранена; например, нагревать эти тела сверху. Точно так же предполагается, что потерями теплоты на лучеиспускание можно пренебречь. Кроме того, будем предполагать, что объем системы остается постоянным, так что никаких перемещений вещества в процессе передачи теплоты не возникает. Ограничимся, наконец, рассмотрением только одномерных задач, когда температура тела, помимо времени, зависит только от одной пространственной координаты.

2. В математической теории теплопроводности распространение теплоты рассматривается подобно течению жидкости. *Плотностью потока теплоты называется вектор* $\mathbf{j}$, *совпадающий по направлению с направлением распространения теплоты и численно равный количеству теплоты, проходящему в одну секунду через площадку в один квадратный сантиметр, перпендикулярную к направлению потока теплоты*. Найдем дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет вектор $\mathbf{j}$ в одномерных задачах.

Пусть имеется неограниченная среда, в которой возникает поток теплоты в направлении, параллельном оси X. В одномерном общем случае свойства среды и величи́ны, характеризующие тепловой поток, могут меняться в том же направлении. Кроме того, они могут

меняться во времени. Поэтому плотность потока теплоты $\mathbf{j}$ следует рассматривать как функцию координаты x и времени t: $\mathbf{j} = \mathbf{j}(x, t)$. Выделим мысленно в среде бесконечно длинную призму или цилиндр с образующими, параллельными оси X, и рассмотрим бесконечно малый участок такого цилиндра AB длины dx (рис. 40). Пусть S — площадь поперечного сечения цилиндра. Количество теплоты, поступающее в цилиндр AB за время dt через основание A с координатой x, равно $j(x)S\,dt$. Количество теплоты, уходящее за то же время через основание B, будет $j(x + dx)S\,dt$. Так как через боковую поверхность цилиндра теплота не поступает, то полное количество теплоты, поступающее за время dt через рассматриваемый участок цилиндра, равно

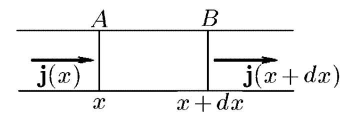


Рис. 40

$$[j(x) - j(x + dx)]\,S\,dt = -(\partial j/\partial x)S\,dx\,dt.$$

Но эту теплоту можно представить в виде $dM \cdot c_v\,dT$, где $dM = \rho S\,dx$ — масса цилиндра AB, c_v — удельная теплоемкость, dT — повышение температуры. Приравнивая оба выражения и производя сокращение, получим

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \tag{52.1}$$

3. Теперь надо установить связь между плотностью потока теплоты и температурой среды T. Опыт показывает, что поток теплоты имеет место только тогда, когда температура среды меняется от точки к точке. Теплота течет всегда в направлении от высшей температуры к низшей. Простейшим является случай бесконечной однородной пластинки толщины l. Если на одной плоской границе пластинки поддерживается температура T_1, а на другой — температура T_2, причем $T_1 > T_2$, то опыт показывает, что *поток теплоты пропорционален разности температур* $T_1 - T_2$ *и обратно пропорционален толщине пластинки* l. Математически это можно представить в виде

$$j = \varkappa \frac{T_1 - T_2}{l}, \tag{52.2}$$

где $\varkappa$ — положительная постоянная, зависящая только от материала пластинки и его физического состояния. Эта постоянная называется теплопроводностью материала пластинки [1].

[1] Термин «теплопроводность» употребляется в двух смыслах: то как *явление передачи теплоты*, то как *коэффициент для количественного описания этого явления*. Из контекста будет ясно, в каком смысле употребляется этот термин. Аналогичное замечание по терминологии относится и к другим понятиям, как-то: *температуропроводность, диффузия, термодиффузия, вязкость, поверхностное натяжение* и пр. Впрочем, перед некоторыми аналогичными понятиями слово «коэффициент» необходимо сохранить. Примером может служить *коэффициент концентрации диффузии* (см. § 92).

Допустим, что пластинка бесконечно тонкая. Если ось X направлена в сторону понижения температуры, то $l = dx$, $T_1 = T(x)$, $T_2 = T(x + dx)$,

$$\frac{T_2 - T_1}{l} = \frac{T(x+dx) - T(x)}{dx} = \frac{\partial T}{\partial x},$$

и формула (52.1) переходит в

$$j = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{52.3}$$

Выражение (52.3) остается верным и в том случае, когда ось X направлена в сторону повышения температуры, так как в этом случае $l = -dx$, $T_1 = T(x + dx)$, $T_2 = T(x)$. Оно также справедливо и в общем случае неоднородной среды с совершенно произвольным распределением температуры, и притом не только слоистой среды, но и такой, свойства и температура которой являются функциями всех трех пространственных координат x, y, z. Достаточно в рассматриваемой точке пространства направить ось X в сторону максимального понижения или повышения температуры и рассмотреть бесконечно тонкий слой, перпендикулярный к этому направлению. Такой слой может считаться однородным, и к нему применима формула (52.3). Теплопроводность $\varkappa$ будет функцией всех трех пространственных координат x, y, z. В нашей одномерной задаче она будет зависеть только от одной пространственной координаты x: $\varkappa = \varkappa(x)$.

Если выражение (52.3) подставить в формулу (52.1), то получится

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{52.4}$$

Это уравнение называется *уравнением теплопроводности*. В частном случае, когда среда однородна, теплопроводность $\varkappa$ не зависит от температуры, уравнение принимает вид

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{52.5}$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{52.6}$$

где введено обозначение

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho c_v}. \tag{52.7}$$

Постоянная χ называется *температуропроводностью среды*.

В среде могут оказаться *источники теплоты*. Например, теплота может выделяться в результате прохождения электрического тока или радиоактивного распада. Такие источники мы не принимали во внимание. Чтобы их учесть, введем величину q, равную количеству теплоты, выделяемому источниками в единице объема среды в одну

секунду. Тогда вместо уравнения (52.1) следует писать

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q. \tag{52.8}$$

В соответствии с этим изменятся и остальные уравнения.

4. В общем случае, когда свойства и температура среды зависят от всех трех пространственных координат x, y, z, уравнение теплопроводности, выражающее баланс теплоты в теле, имеет вид

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right) + q. \tag{52.9}$$

Однако решения такого уравнения аналитически можно получить только в простейших случаях. Наиболее важными являются случаи, когда среда и распределение температуры в ней обладают *сферической* или *цилиндрической симметрией*. Поэтому мы не будем выводить уравнение (52.9) а ограничимся случаями сферической и цилиндрической симметрии. В этих случаях, вместо прямоугольной системы координат, более удобными являются *сферическая и цилиндрическая координатные системы*.

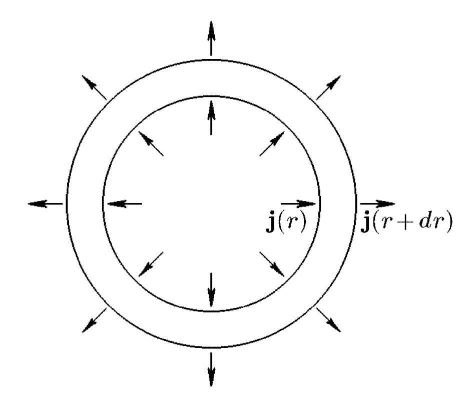


Рис. 41

Рассмотрим сначала случай сферической симметрии. Вектор плотности потока теплоты $\mathbf{j}$ направлен вдоль радиуса, причем $\mathbf{j}$, помимо времени, зависит только от r. Опишем вокруг центра симметрии две концентрические сферы с радиусами r и $r+dr$ (рис. 41). Количество теплоты, поступающее за время dt в пространство между этими сферами через первую из них, равно $j(r) \cdot 4\pi r^2 dt$. Количество теплоты, вытекающее за то же время через вторую сферу, будет $j(r+dr) \cdot 4\pi(r+dr)^2\, dt$. Эти два количества удобно писать в виде $4\pi(jr^2)_r\, dt$ и $4\pi(j^2)_{r+dr}\, dt$, чтобы подчеркнуть, что речь идет об одной и той же функции jr^2, но при разных значениях аргумента: r и $r+dr$. Разность между ними

$$4\pi[(jr^2)_r - (jr^2)_{r+dr}]\, dt = -4\pi \frac{\partial}{\partial r}(r^2 j) dr\, dt$$

дает количество теплоты, втекающее за время dt в рассматриваемый сферический слой из окружающего пространства. При наличии источников сюда надо добавить количество теплоты

$$4\pi q r^2\, dr\, dt,$$

поставляемое источниками. Но изменение количества теплоты в слое можно представить в виде $\rho{\cdot}4\pi r^2\,dr{\cdot}c_v\,dT$. Поэтому уравнение баланса теплоты будет

$$\rho c_v\,\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\,(r^2 j) + q. \tag{52.10}$$

Вместо соотношения (52.3) следует писать $j = -\varkappa\partial T/\partial r$, так что

$$\rho c_v\,\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(\varkappa r^2\,\frac{\partial T}{\partial r}\right) + q. \tag{52.11}$$

Аналогичные рассуждения проводятся и в случае цилиндрической симметрии. Понимая теперь под r расстояние до оси симметрии, получим

$$\rho c_v\,\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\,(rj) + q, \tag{52.12}$$

$$\rho c_v\,\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(\varkappa r\,\frac{\partial T}{\partial r}\right) + q. \tag{52.13}$$

5. К уравнению теплопроводности надо добавить общее соотношение, которое должно выполняться на границе раздела двух произвольных сред. Это *граничное условие* состоит в том, что по обе стороны указанной границы должны быть одинаковы нормальные составляющие вектора $\mathbf{j}$. Действительно, пусть AB — граница раздела, а $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к ней, проведенный например, от первой среды ко второй (рис. 42). Вырежем мысленно бесконечно малый цилиндр с образующими, перпендикулярными к границе раздела, и основаниями по разные стороны от нее. Высота цилиндра h должна быть бесконечно малой высшего порядка по сравнению с линейными размерами оснований. Тогда потоком теплоты через боковую поверхность цилиндра можно пренебречь. Если S — площадь основания цилиндра, то количество теплоты, вступающее в него в 1 с, будет равно

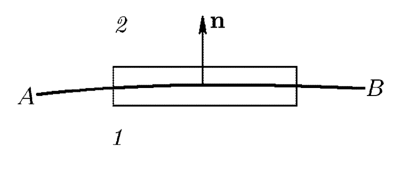


Рис. 42

$$[j_n^{(1)} - j_n^{(2)}]S.$$

Но эта величина, как и количество теплоты, содержащееся в цилиндре, должна быть пропорциональна его объему Sh, т. е. в пределе при $h \to 0$ должна обращаться в нуль. Таким образом, в пределе, когда оба основания цилиндра сливаются друг с другом на границе AB, должно быть

$$j_n^{(1)} = j_n^{(2)}. \tag{52.14}$$

Это значит, что *на любой границе нормальная составляющая вектора потока теплоты непрерывна*. Доказательство предполагает, что на

границе раздела сред нет источников теплоты с конечной поверхностной плотностью. При наличии таковых нормальная составляющая вектора $\mathbf{j}$ может претерпевать разрыв.

§ 53. Простейшие стационарные задачи на теплопроводность

Все задачи на теплопроводность могут быть разделены на *стационарные* и *нестационарные*. *Стационарными называются такие задачи, в которых температура T не меняется во времени.* Она является функцией только пространственных координат. В этом случае $\partial T/\partial t = 0$. В одномерных задачах T зависит только от одной пространственной координаты, так что отпадает надобность в символе для частных производных. Рассмотрим простейшие стационарные одномерные задачи.

1. Стационарное распределение температуры в бесконечной плоскопараллельной пластинке. Допустим, что имеется бесконечная пластинка толщины l, поверхности которой поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2. Требуется найти распределение температуры T внутри такой пластинки. Примем за ось X прямую, перпендикулярную к пластинке. Начало координат поместим на плоскости *1*, ограничивающей пластинку. Теплопроводность $\varkappa$ может зависеть от координаты x. Уравнение (52.4) переходит в

$$\frac{d}{dx}\left(\varkappa\frac{dT}{dx}\right) = 0.$$

Из него следует, что $\varkappa\, dT/dx = \text{const}$, или, ввиду (52.3), $j = \text{const}$. Постоянство плотности потока теплоты справедливо независимо от того, однородна пластинка или нет. Рассмотрим теперь простейший случай *однородной пластинки*. В этом случае теплопроводность $\varkappa$ постоянна, а потому $dT/dx = \text{const}$. Обозначая постоянную буквой A и интегрируя, получим

$$T = Ax + B,$$

где B — вторая постоянная интегрирования. Температура поперек пластинки меняется с координатой x по линейному закону. Постоянные A и B совершенно не зависят от теплопроводности. Они определяются из граничных условий. При $x = 0$ должно быть $T = T_1$, а при $x = l$ $T = T_2$. Это приводит к системе уравнений

$$T_1 = B, \quad T_2 = Al + B.$$

Определив из нее постоянные A и B, найдем распределение температуры:

$$T = \frac{T_2 - T_1}{l}\,x + T_1. \tag{53.1}$$

2. Стационарное распределение температуры между двумя концентрическими сферами. Обозначим радиус внутренней сферы через r_1, а внешней — r_2. Пространство между сферами запол-

нено средой, теплопроводность которой может зависеть от r. Из (52.11) следует, что при отсутствии в среде источников тепла распределение описывается уравнением

$$\frac{d}{dr}\left(\varkappa r^2 \frac{dT}{dr}\right) = 0.$$

Оно дает $\varkappa r^2\, dT/dr = \text{const}$. Таким образом, *плотность потока теплоты $j = -\varkappa\, dT/dr$ меняется обратно пропорционально квадрату расстояния r*. Так и должно быть, так как поток теплоты через сферу радиуса r равен $4\pi r^2 j$, а этот поток должен быть одним и тем же для всех сфер. Допустим теперь, что среда между сферами *однородна*. Тогда теплопроводность $\varkappa$ будет постоянной, а потому $r^2\, dT/dr = \text{const}$. Обозначая постоянную $-A$, получим $dT/dr = -A/r^2$, или после интегрирования

$$T = \frac{A}{\text{r}} + B.$$

Постоянные интегрирования A и B определятся из значений, которые принимает температура T на границах сферического слоя. Это приводит к системе уравнений:

$$T_1 = \frac{A}{r_1} + B, \quad T_2 = \frac{A}{r_2} + B.$$

Определив из нее постоянные A и B, находим распределение температуры между сферами:

$$T = \frac{r_2 T_2 - r_1 T_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (T_1 - T_2)}{r(r_2 - r_1)}. \tag{53.2}$$

3. Стационарное распределение температуры между двумя концентрическими бесконечно длинными цилиндрами. Радиус внутреннего цилиндра обозначим через r_1, внешнего — r_2. Температуры их поддерживаются при постоянных значениях T_1 и T_2. Стационарное распределение температуры между цилиндрами находится так же, как и в предыдущем случае. Если среда между цилиндрами *однородна*, то получается

$$T = \frac{T_1 \ln r_2 - T_2 \ln r_1}{\ln(r_2/r_1)} + \frac{T_2 - T_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln r. \tag{53.3}$$

ЗАДАЧИ

1. Урановый шар радиуса $R = 10$ см, помещенный в сосуд с водой, облучается равномерным потоком нейтронов. В результате реакций деления ядер урана в шаре выделяется энергия $q = 100$ Вт/см^3. Температура воды $T = 373$ K, теплопроводность урана $\varkappa = 400$ Вт/(м · K). Найти стационарное распределение температуры в шаре, а также температуру в его центре.

Решение. В стационарном случае $\partial T/\partial t = 0$. В этом случае после однократного интегрирования уравнения (52.11) ($q = \text{const}$) получим

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{q}{3\varkappa} r + \frac{C}{r^2}.$$

Постоянная интегрирования C должна равняться нулю, так как в противном случае в центре шара мы получили бы бесконечное значение для производной dT/dr. Интегрируя вторично с учетом граничного условия $T = T_0$ при $r = R$, найдем

$$T = T_0 + \frac{q}{6\varkappa}(R^2 - r^2).$$

Температура в центре шара

$$T_C = T_0 + \frac{qR^2}{6\varkappa} = 790 \text{ K}.$$

2. По однородному цилиндрическому проводу без изоляции течет постоянный электрический ток. Определить стационарное распределение температуры в проводе, если его поверхность поддерживается при постоянной температуре T_0.

Ответ. $T = T_0 + \dfrac{I^2\rho}{4\pi^2 R^4 \varkappa}(R^2 - r^2)$, где I — сила тока, ρ — удельное сопротивление провода, R — радиус провода, r — расстояние до его оси. Все величины выражаются в единицах СГС.

§ 54. Нестационарные задачи. Теорема единственности

1. Будем предполагать, что среда, в которой распространяется теплота, *однородна*, т. е. все параметры среды $\varkappa, \rho, c_v$ не зависят от координаты. Будем считать также, что они не зависят от времени и температуры, т. е. являются *постоянными*. Когда температура T зависит только от одной пространственной координаты x и времени, уравнение теплопроводности при наличии источников теплоты имеет вид (52.8) или с учетом (52.3)

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q(x, t). \tag{54.1}$$

«Плотность мощности» источников теплоты q должна считаться заданной функцией координаты и времени. Но заданием источников решение уравнения (54.1) еще не определяется однозначно. К нему необходимо добавить так называемые *начальные и граничные условия*. Типичные начальные и граничные условия состоят в следующем.

Начальное условие определяет температуру во всем теле в какой-то один момент времени, который удобно принять за начало отсчета времени. Это условие можно записать в виде

$$T_{i=0} = f(x), \tag{54.2}$$

где $f(x)$ — заданная функция координаты x. Граничные условия определяют температуру тела на границе тела во все моменты времени. В одномерном случае тело имеет вид плоскопараллельной пластинки, ограниченной плоскостями $x = 0$ и $x = l$. Поэтому граничные условия запишутся в виде

$$T_{x=0} = \varphi_1(t), \quad T_{x=l} = \varphi_2(t), \tag{54.3}$$

где $\varphi_1(t)$ и $\varphi_2(t)$ — заданные функции времени.

2. Единственность решения сформулированной краевой задачи обусловлена тем, что температуропроводность χ есть величина *существенно положительная*. Для доказательства единственности решения допустим, что уравнение (54.1) имеет два решения: $T_1(x,t)$ и $T_2(x,t)$, удовлетворяющие начальному условию (54.2) и краевым условиям (54.3). Тогда

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \chi\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{q}{\rho c}, \qquad \frac{\partial T_2}{\partial t} = \chi\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{q}{\rho c}.$$

Вычитая почленно и вводя обозначение $\Theta = T_1 - T_2$, получим

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \tag{54.4}$$

т. е. функция $\Theta(x,t)$ удовлетворяет уравнению теплопроводности без источников. Кроме того, ясно, что эта функция удовлетворяет «нулевым» начальным и граничным условиям:

$$\Theta_{t=0} = 0 \quad \text{при любых } x; \tag{54.5}$$

$$\Theta_{x=0} = 0, \quad \Theta_{x=l} = 0 \quad \text{при любых } t. \tag{54.6}$$

Рассмотрим интеграл $I(t) = \int\limits_0^l \Theta^2\,dx$. Ясно, что он не может быть отрицательным. Кроме того, ввиду (54.5), $I(0) = 0$. Найдем производную интеграла $I(t)$ по времени:

$$\frac{dI}{dt} = 2\int\limits_0^l \Theta\frac{\partial\Theta}{\partial t}\,dx = 2\chi\int\limits_0^l \Theta\frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2}\,dx.$$

Интегрируя по частям, получим

$$\frac{dI}{dt} = 2\chi\Theta\frac{\partial\Theta}{\partial x}\bigg|_0^l - 2\chi\int\limits_0^l\left(\frac{\partial\Theta}{\partial x}\right)^2 dx.$$

Первое слагаемое в правой части обращается в нуль ввиду граничных условий (54.6). Второе слагаемое отрицательно или нуль, так как $\chi > 0$. Таким образом, $dI/dt \leqslant 0$. С течением времени интеграл I может только убывать или оставаться постоянным. Первое невозможно, так как должно быть $I(0) = 0$, $I(t) \geqslant 0$. Остается единственная возможность $dI/dt = 0$, т. е. $I(t) = \text{const} = I(0) = 0$. Это возможно тогда и только тогда, когда $\Theta(x,t) \equiv 0$, т. е. $T_1(x,t) \equiv T_2(x,t)$. Единственность решения доказана.

Рассуждая так же, легко доказать, что теорема единственности справедлива и для задач со сферической или цилиндрической симметрией. Она остается справедливой и для тел произвольной формы,

когда T зависит от всех трех пространственных координат. Доказательство проводится так же, только вместо простых интегралов надо пользоваться объемными и поверхностными интегралами. Это доказательство выходит за пределы нашего курса.

Если каким-либо способом удается найти или угадать решение уравнения теплопроводности, удовлетворяющее требуемым начальным и граничным условиям, то теорема единственности позволяет утверждать, что это и будет искомым решением задачи. Примеры на использование теоремы единственности будут приведены в § 56.

3. Могут быть и такие задачи, в которых единственность решения обусловлена другими причинами. В качестве примера рассмотрим следующую задачу.

Два теплоизолированных тела 1 и 2 с разными температурами соединены между собой однородным теплопроводящим стержнем, боковая поверхность которого также теплоизолирована. Начальные температуры тел равны соответственно T_{10} и T_{20}. Требуется найти закон изменения температуры этих тел во времени.

В такой формулировке задача содержит еще слишком много неопределенного. Для устранения неопределенности предположим прежде всего, что теплопроводность обоих тел очень велика (математически — бесконечно велика). Тогда выравнивание температур между различными частями тел будет происходить практически мгновенно. Поэтому в каждый момент времени t можно ввести определенные температуры $T_1(t)$ и $T_2(t)$, характеризующие тела 1 и 2 в целом. Но этого еще недостаточно, чтобы задача стала полностью определенной. Необходимо еще ввести дополнительно некоторые предположения относительно стержня. Поток теплоты через поперечное сечение стержня будет зависеть от начального распределения температуры в нем. Если начальная температура стержня равна T_{10}, то на границе с телом 1 в стержне в начальный момент времени не будет никакого теплового потока, тогда как на границе с телом 2 поток теплоты будет максимальным. Если стержень имел промежуточную температуру между T_{10} и T_{20}, то начальный поток теплоты будет как-то меняться вдоль стержня от сечения к сечению. Допустим, однако, что теплоемкость стержня пренебрежимо мала по сравнению с теплоемкостями тел C_1 и C_2. По истечении некоторого времени в стержне возникает равномерное падение температуры, при котором поток теплоты не будет изменяться вдоль стержня. За это время температуры тел 1 и 2, ввиду больших значений их теплоемкостей, практически не изменяться. Поэтому от процесса установления потока теплоты в стержне можно отвлечься и считать, что с самого начала поток теплоты вдоль стержня один и тот же во всех его сечениях. Тогда задача становится математически определенной, т. е. однозначной. Допустим для определенности, что $T_1 > T_2$. Поток теплоты вдоль стержня от тела 1 к телу 2 равен

$$\varkappa S\,\frac{T_1 - T_2}{l},$$

где S площадь поперечного сечения стержня, l — его длина. Этот поток численно равен скорости убывания $-dQ_1/dt$ теплоты в теле 1 или скорости приращения $+dQ_2/dt$ теплоты в теле 2. Считая теплоемкости C_1 и C_2 постоянными, можно написать $Q_1 = C_1T_1$, $Q_2 = C_2T_2$. Это приводит к уравнениям

$$C_1\,\frac{dT_1}{dt} = -\varkappa S\,\frac{T_1 - T_2}{l}, \quad C_2\,\frac{dT_2}{dt} = \varkappa S\,\frac{T_1 - T_2}{l}. \tag{54.7}$$

Почленное сложение уравнений (54.7) дает

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} + C_2 \frac{dT_2}{dt} = 0,$$

или после интегрирования $C_1T_1 + C_2T_2 = \text{const}$. Это уравнение выражает сохранение общего количества теплоты, содержащегося в телах 1 и 2. В начальный момент $T_1 = T_{10}$, $T_2 = T_{20}$, а потому

$$C_1T_1 + C_2T_2 = C_1T_{10} + C_2T_{20}. \tag{54.8}$$

Этого уравнения недостаточно для определения неизвестных T_1 и T_2. Для нахождения недостающего уравнения разрешим уравнения (54.7) относительно производных dT_1/dt и dT_2/dt и вычтем почленно из одного уравнения другое. Тогда получим

$$\frac{d(T_1 - T_2)}{dt} = -\frac{T_1 - T_2}{\tau}, \tag{54.9}$$

где введено обозначение

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\varkappa S}{l}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right). \tag{54.10}$$

Постоянная τ имеет размерность времени. Интегрируя уравнение (54.9), получим

$$T_1 - T_2 = Ae^{-t/\tau}.$$

Разность температур $T_1 - T_2$ убывает во времени по экспоненциальному закону. За время τ эта разность убывает в e раз. Поэтому τ характеризует время установления теплового равновесия между телами 1 и 2. Оно называется *временем релаксации* или *временем выравнивания температур* рассматриваемых тел. Постоянная интегрирования A найдется из начальных условий: $T_1 = T_{10}$, $T_2 = T_{20}$ при $t = 0$. Это дает

$$T_1 - T_2 = (T_{10} - T_{20})e^{-t/\tau}. \tag{54.11}$$

Решая теперь систему уравнений (54.8) и (54.11), найдем

$$T_1 = \frac{C_1T_{10} + C_2T_{20}}{C_1 + C_2} + \frac{C_2}{C_1 + C_2}(T_{10} - T_{20})\,e^{-t/\tau}, \tag{54.12}$$

$$T_2 = \frac{C_1T_{10} + C_2T_{20}}{C_1 + C_2} - \frac{C_1}{C_1 + C_2}(T_{10} - T_{20})\,e^{-t/\tau}.$$

При $t \gg \tau$ экспоненциальные члены в этих выражениях пренебрежимо малы, и формулы (54.12) переходят в общеизвестное выражение, определяющее «температуру смеси».

ЗАДАЧИ

1. Определить толщину льда, образующегося в течение заданного времени на спокойной поверхности озера. Считать, что температура T окружающего воздуха все время постоянна и равна температуре наружной поверхности льда ($T < T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления льда).

Решение. Обозначим буквой x толщину образовавшегося слоя льда к моменту времени t. Если замерзание идет не очень быстро, как это в действительности имеет место в естественных условиях, то в слое льда установится линейное падение температуры от $T_{\text{пл}}$ до T. В этом случае количество теплоты, уходящее наружу от единицы поверхности льда за

время dt, представится выражением

$$\varkappa \frac{T_{\text{пл}} - T}{x}\, dt.$$

Но эту величину можно представить в виде $q\rho\, dx$, где dx — толщина слоя льда, образовавшегося за время dt, ρ — плотность льда, q — удельная теплота плавления льда. Это приводит к уравнению

$$\varkappa \frac{T_{\text{пл}} - T}{x}\, dt = q\rho\, dx.$$

Умножая на x и интегрируя, получим

$$\varkappa(T_{\text{пл}} - T)\, t = \frac{q\rho x^2}{2} + A.$$

Примем за начало отсчета времени момент, когда образование льда на поверхности воды только что началось. Тогда $x = 0$ при $t = 0$, а потому $A = 0$. В результате получим

$$x = \sqrt{\frac{2\varkappa(T_{\text{пл}} - T)t}{q\rho}}. \tag{54.13}$$

Для льда $\varkappa = 2{,}22 \cdot 10^5$ эрг/(с · см · К), $q = 3{,}35 \cdot 10^9$ эрг/г, $\rho = 0{,}9$ г/см^3. Допустим, что температура окружающего воздуха равна $-10\,^\circ$С. Пользуясь этими данными, нетрудно вычислить, что за сутки ($t = 86\,400$ с) образуется слой льда толщиной $x \approx 11{,}3$ см.

2. Сферический кусок льда (с начальным радиусом $R_0 = 1$ см) погружен в большую массу воды с температурой $10\,^\circ$С. Предполагая, что теплопередача в жидкости связана только с ее теплопроводностью, определить время τ, в течение которого лед полностью растает. Теплопроводность воды $\varkappa = 6 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см · К), удельная теплота плавления льда $q = 330$ Дж/г.

Решение. Если таяние льда идет очень быстро, то мгновенное распределение температуры в окружающей воде будет таким же, что и в стационарном случае при тех же граничных значениях температуры. Согласно (53.2) оно в рассматриваемом случае имеет вид

$$T = T_\infty + \frac{R}{r}(T_0 - T_\infty),$$

где R — мгновенное значение радиуса куска льда, T_0 и T_∞ — постоянные температуры воды на поверхности шара и в бесконечности (по условию задачи $T_\infty - T_0 = 10$ К). Количество теплоты, поступающее к шару от окружающей воды за время dt,

$$4\pi r^2 \varkappa \frac{dT}{dr}\, dt = 4\pi\varkappa R(T_\infty - T_0)\, dt.$$

Эта теплота идет на расплавление льда и потому может быть также представлена выражением

$$-q\, dm = -4\pi R^2 \rho_{\text{л}} q\, dR.$$

Приравнивая оба выражения, получим

$$\varkappa(T_\infty - T_0)dt = -\rho_{\text{л}} q R\, dR.$$

Отсюда интегрированием находим искомое время таяния льда:

$$\tau = \frac{\rho_{\text{л}} q R_0^2}{2\varkappa(T_\infty - T_0)} \approx 2480\,\text{с} \approx 40\,\text{мин}.$$

§ 55. Принцип суперпозиции температур. Температурные волны

1. Уравнение теплопроводности (52.6) *линейно* и *однородно*. Следствием этого является важное свойство его решений, называемое *принципом суперпозиции* температурных возмущений. Пусть $T_1(x, t)$ и $T_2(x, t)$ — какие-либо два решения уравнения (52.6), т. е.

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial T_2}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}.$$

Если почленно сложить эти соотношения, то получится

$$\frac{\partial (T_1 + T_2)}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 (T_1 + T_2)}{\partial x^2}.$$

Отсюда видно, что сумма $T = T_1 + T_2$ также является решением уравнения (52.6). Вообще, *сумма произвольного числа решений уравнения теплопроводности сама является решением того же уравнения.* Эта математическая теорема выражает следующий физический факт. *Пусть $T_1(x, t), T_2(x, t), \ldots$ — какие-либо возможные произвольные распределения температуры в среде. Тогда их сумма $T = T_1(x, t) + T_2(x, t) + \ldots$ дает также некоторое возможное распределение температуры в той же среде.* Это положение и называется принципом суперпозиции (наложения) температурных возмущений.

Для правильного понимания и применения суперпозиции температур необходимо иметь в виду, что свойства реальных сред, в том числе и температуропроводность χ, меняются с температурой. Этого при доказательстве мы не учитывали. Температура $T = T_1 + T_2 + \ldots$ может оказаться, например, настолько высокой, что твердое тело расплавится или испарится. Тогда решение $T = T_1 + T_2 + \ldots$ потеряет всякий смысл. Таким образом, свойства линейности и однородности уравнение теплопроводности сохраняет лишь приближенно в каком-то температурном интервале, в котором температуропроводность постоянна. Ширина интервала зависит от самой среды, а также от степени точности, предъявляемой расчету. Принцип суперпозиции сохраняет силу только тогда, когда все температуры $T_1, T_2, \ldots$, а также их сумма не выходят за пределы этого интервала. Вне этих пределов принцип суперпозиции несправедлив. Основное значение принципа суперпозиции состоит в том, что он позволяет по известным решениям уравнения теплопроводности «конструировать» новые решения.

2. Теорема, обратная только что доказанной, конечно, несправедлива. Сумма $T = T_1 + T_2$ может быть решением уравнения теплопроводности (52.6), но слагаемые T_1 и T_2 могут и не быть таковыми. Однако формально математически можно ввести *комплексные решения*. Пусть T — комплексная функция, удовлетворяющая уравнению (52.6). Разобьем ее на вещественную и мнимую части: $T = T_1 + iT_2$, где T_1 и T_2 — величины вещественные. Подставляя это выражение в уравнение (52.6) и отделяя вещественную часть от мнимой, получим

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}\right) + i\left(\frac{\partial T_2}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}\right) = 0.$$

Но комплексное число тогда и только тогда равно нулю, когда в отдельности равны нулю его вещественная и мнимая части, т. е.

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial T_2}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0.$$

Значит, если комплексная функция $T = T_1 + iT_2$ является решением уравнения теплопроводности, то вещественные функции T_1 и T_2 также являются решениями того же уравнения. Справедливость этого утверждения связана с тем, что переменные x и t, а также температуропроводность χ — *величины вещественные*. Оно остается в силе для любых линейных однородных дифференциальных уравнений с вещественными коэффициентами и часто дает удобный метод отыскания вещественных решений таких уравнений. Проиллюстрируем это на примере так называемых *температурных* волн. Этот вопрос можно было бы рассмотреть и не выходя за пределы класса вещественных функций, но такой метод был бы громоздким и противоестественным.

3. Если в каком-либо месте среды температура периодически меняется во времени, то это приведет к периодическим изменениям температуры и во всех остальных точках среды. Рассмотрим простейший случай, когда среда однородна и заполняет пространство, ограниченное плоскостью $x = 0$. Ось X направим внутрь среды перпендикулярно к ее границе. Пусть температура на поверхности среды меняется во времени по синусоидальному или косинусоидальному закону, колеблясь вокруг некоторого среднего значения. Это среднее значение можно принять равным нулю, если условиться отсчитывать от него температуру. Так мы и поступим. При отыскании периодических решений уравнения теплопроводности вместо синуса или косинуса удобнее пользоваться комплексной показательной функцией, а затем с помощью известной формулы Эйлера (1707–1783)

$$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha \tag{55.1}$$

перейти к вещественной форме решения. Рассмотрим комплексную функцию

$$T = T_0 e^{i(\omega t - kx)}, \tag{55.2}$$

где T_0, ω и k — постоянные. Посмотрим, при каких значениях этих постоянных функция (55.2) будет решением уравнения теплопроводности. Дифференцирование дает

$$\frac{\partial T}{\partial t} = i\omega T_0 e^{i(\omega t - kx)} = i\omega T, \qquad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -k^2 T_0 e^{i(\omega t - kx)} = -k^2 T.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (52.6) и сокращая, получим

$$i\omega = -\chi k^2. \tag{55.3}$$

Если выполнено это условие, то функция (55.2) будет решением уравнения (52.6), какова бы ни была постоянная T_0. Постоянную ω мы выберем вещественной и положительной. Тогда постоянная k будет комплексной и может иметь два значения:

$$k = \sqrt{-i\,\frac{\omega}{\chi}} = \pm\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}(1 - i). \tag{55.4}$$

В результате выражение (55.2) преобразуется в

$$T = T_0 \exp\left(\mp\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\right) \exp\left[i\left(\omega t \mp \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\right)\right]. \tag{55.5}$$

Здесь содержатся два, а не четыре решения, так как верхний знак «$-$» должен комбинироваться с верхним же знаком «$-$», а нижний — с нижним. Из этих двух решений одно надо отбросить по физическим соображениям.

Колебания температуры начинают возбуждаться на поверхности среды и передаются внутрь нее. Естественно, что эти колебания должны *затухать*, а не нарастать по мере удаления от поверхности среды. Между тем знаку «+» в формуле (55.5) соответствует экспоненциально растущий множитель $\exp\left(+\sqrt{\omega/2\chi}\,x\right)$, стремящийся к бесконечности при $x \to \infty$. Этот знак не удовлетворяет условиям задачи, и надо сохранить только знак «−». Далее, необходимо перейти к вещественной форме решения, так как только такие решения имеют физический смысл. Как показано выше, всякое комплексное решение эквивалентно двум вещественным решениям. Из комплексного решения (55.5) описанным выше способом получаются два решения в вещественной форме:

$$T \equiv T_1 = T_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\right) \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\right), \tag{55.6}$$

$$T \equiv T_2 = T_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\right) \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\right). \tag{55.7}$$

Можно было бы убедиться непосредственной подстановкой, что найденные выражения являются решениями уравнения (52.6), удовлетворяющими граничному условию на поверхности среды. Тогда отпала бы необходимость в получении вспомогательного решения в комплексной форме (55.5). Но такой способ, как уже отмечалось, сложен и противоестествен.

4. Выясним теперь физический смысл полученных решений. Оба решения (55.6) и (55.7) однотипны — синус всегда можно преобразовать в косинус путем изменения начала отсчета времени. Поэтому достаточно ограничиться исследованием одного из них. Остановимся, например, на решении (55.6).

Если фиксировать x, то видно, что в каждой точке пространства температура T совершает во времени гармонические колебания с одним и тем же периодом $\tau = 2\pi/\omega$. Фаза этих колебаний меняется от точки к точке. Поверхность равной фазы

$$\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x = \text{const} \tag{55.8}$$

есть плоскость, параллельная поверхности среды. Она не остается на месте, а перемещается в направлении оси X с определенной скоростью v. Поэтому возмущения, описываемые решением (55.6), называют *температурной волной*, а постоянную v — *фазовой скоростью* или просто *скоростью этой волны*. Скорость v легко найти дифференцированием уравнения (55.8). Это дает

$$v = \frac{dx}{dt} = \sqrt{2\chi\omega} = 2\sqrt{\frac{\pi\chi}{\tau}}. \tag{55.9}$$

Длина температурной волны λ есть расстояние, проходимое ею за период τ,

$$\lambda = v\tau = 2\pi\sqrt{\pi\chi\tau}. \tag{55.10}$$

Амплитуда A температурной волны, как видно из формулы (55.6), затухает в направлении распространения по экспоненциальному закону:

$$A = T_0 e^{-\alpha x}, \tag{55.11}$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} = \sqrt{\frac{\pi}{\chi\tau}} = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{55.12}$$

Постоянная α называется *коэффициентом затухания температурной волны*. На протяжении длины $l = 1/\alpha = \lambda/2\pi$ амплитуда волны убывает в e раз.

5. Легко найти, каким начальным и граничным условиям удовлетворяет решение (55.6). Эти условия получатся, если в формуле (55.6) положить сначала $x = 0$, а затем $t = 0$. Таким путем находим

$$T_{x=0} = T_0 \cos \omega t, \tag{55.13}$$

$$T_{t=0} = T_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\, x\right) \cos \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\, x. \tag{55.14}$$

На основании теоремы единственности (см. § 54) делаем вывод, что единственным решением, удовлетворяющим этим условиям, является решение (55.6). В противоположность граничному условию (55.13) начальное условие (55.14) имеет весьма искусственный характер, и реальная физическая задача должна ставиться не как задача с граничными условиями, а иначе. Возможна, например, следующая постановка. На поверхности среды в момент времени $t = 0$ возбуждаются, а затем поддерживаются неограниченно долго гармонические колебания, представляемые выражением (55.13). Никаких источников теплоты внутри среды нет, начальное распределение температуры может быть каким угодно. Требуется определить, какие колебания температуры установятся в среде по прошествии достаточно длинного промежутка времени. Ответ дает формула (55.6). Действительно, по прошествии очень длинного промежутка времени все колебания температуры в среде затухнут, за исключением вынужденных колебаний, поддерживаемых внешними источниками, причем эти вынужденные колебания должны обладать той же периодичностью во времени, что и колебания температуры на поверхности среды.

6. Применим выведенные результаты к тепловым волнам, возбуждаемым в поверхностном слое Земли суточными и годовыми колебаниями температуры ее поверхности. Для простоты будем считать, что колебания являются гармоническими. Реальные колебания, конечно, не гармонические. Но это мало существенно. Дело в том, что любое периодическое колебание можно представить в виде наложения гармонических колебаний кратных периодов, причем основное значение имеют низкочастотные колебания, поскольку коэффициент затухания растет пропорционально квадратному корню из частоты. Периодами таких низкочастотных колебаний в нашей задаче являются соответственно год и сутки. Глубины проникновения суточных и годовых температурных волн, согласно формуле (55.12), должны быть связаны соотношением

$$l_{\text{год}}/l_{\text{сут}} = \sqrt{\tau_{\text{год}}/\tau_{\text{сут}}} = \sqrt{365} \approx 19.$$

И действительно, экспериментально было найдено, что колебания температуры, вызываемые нагреванием земной поверхности днем и охлаждением ночью, не влияют на температуру Земли уже на глубине около 1 м. Годовые же колебания земной поверхности, связанные с нагреванием ее летом и охлаждением зимой, перестают наблюдаться на глубине около 20 м. Глубже температура Земли совершено не зависит от температурных колебаний ее поверхности. Все это находится в полном соответствии с теоретической оценкой, приведенной выше. Вместе с тем мы видим, что глубина проникновения температурных волн пренебрежимо мала по сравнению с радиусом Земли. Вот почему при вычислениях можно было совсем пренебречь сферичностью Земли и считать ее плоской.

Другое подтверждение теории дают наблюдения по скорости распространения тепловых волн вблизи земной поверхности. Наблюдения показали, что скорость распространения тепловых волн с периодом в одни сутки $v_{\text{сут}} \approx 1$ м/сут, а скорость волн с годичным периодом $v_{\text{год}} \approx 0{,}046$ м/сут. Отношение этих скоростей

$$v_{\text{сут}}/v_{\text{год}} \approx 1/0{,}046 \approx 22,$$

тогда как по теории оно должно быть

$$v_{\text{сут}}/v_{\text{год}} = \sqrt{\tau_{\text{год}}/\tau_{\text{сут}}} = \sqrt{365} \approx 19.$$

Полного согласия ожидать трудно хотя бы потому, что Земля не является однородной средой, как это предполагает теория.

§ 56. Задача об остывании полупространства

1. Пусть однородная среда заполняет полупространство, ограниченное плоскостью $x = 0$. В начальный момент времени $t = 0$ температура среды всюду одинакова и равна T_0. Температура на поверхности среды все время поддерживается постоянной и равна $T_1 \neq T_0$. Таким образом, в начальный момент на границе среды температура испытывает скачок. Требуется найти распределение температуры $T(x, t)$ в среде во все последующие моменты времени. Эта задача была поставлена и решена В. Томсоном. Она является типичной краевой задачей, к которой применима теорема единственности, доказанная в § 54.

Направим ось X внутрь среды перпендикулярно к ее границе. Распределение температуры описывается уравнением теплопроводности (52.6). Чтобы найти его решение, удовлетворяющее требуемым начальным и краевым условиям, воспользуемся сначала методом размерности. Задача состоит в нахождении связи между переменными T, x, t и параметрами T_0, T_1, χ. Как видно из уравнения (52.6), температуропроводность χ имеет размерность квадрата длины, деленного на время. Учитывая это, нетрудно стандартным способом показать, что из шести величин T, x, t, T_0, T_1, χ можно составить только три независимые безразмерные комбинации, например T/T_0, T_1/T_0, $x/\sqrt{\chi t}$. Согласно правилу размерности распределение температуры в среде может быть записано в виде функциональной связи между этими безразмерными комбинациями. Но вторая из них T_1/T_0 есть просто постоянное число и, следовательно, может не учитываться при написании искомой функциональной связи. Таким образом, должно быть

$$T/T_0 = F(x/\sqrt{\chi t}), \quad \text{или} \quad T = f(\xi), \tag{56.1}$$

где введено обозначение

$$\xi = x/\sqrt{\chi t}. \tag{56.2}$$

Явный вид функции f можно определить из уравнения теплопроводности (52.6). Дифференцированием находим:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{df}{d\xi}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{df}{d\xi}\frac{1}{2\sqrt{\chi t}},$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{d^2 f}{d\xi^2}\frac{1}{2\sqrt{\chi t}}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{d^2 f}{d\xi^2}\frac{1}{4\chi t},$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{df}{d\xi}\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{1}{4}\frac{df}{d\xi}\frac{x}{t\sqrt{\chi t}}.$$

Подставляя эти значения в уравнение (52.6), получим после сокращения

$$d^2 f/d\xi^2 = -2\xi\, df/d\xi. \tag{56.3}$$

Обозначая дифференцирование по ξ штрихом и разделяя переменные, запишем это уравнение в виде

$$df'/f' = -2\xi\, d\xi, \quad \text{или} \quad df'/f' = -d\xi^2.$$

Интегрирование дает

$$f' = Ae^{-\xi^2}.$$

Интегрируя вторично и имея в виду, что $f = T$, получим

$$T = A \int\limits_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-\xi^2}\, d\xi + B.$$

Остается найти постоянные интегрирования A и B. Полагая $x = 0$, $t \neq 0$, получаем $T = B$. Таким образом, постоянная B дает температуру поверхности среды во все моменты времени $t \neq 0$. По условию задачи она постоянна и равна T_1. Для определения постоянной A воспользуемся начальным условием: $T = T_0$ при $t = 0$. Это дает

$$T_0 = A \int\limits_0^{\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi + T_1.$$

В интегральном исчислении доказывается, что входящий сюда интеграл равен $\sqrt{\pi/2}$. Таким образом, $T_0 = (A + 2)\sqrt{\pi} + T_1$. Окончательное решение задачи имеет вид

$$T = 2\,\frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-\xi^2}\, d\xi + T_1. \tag{56.4}$$

Из этой формулы дифференцированием по x получаем значение температурного градиента

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi\chi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\chi t}\right). \tag{56.5}$$

В частности, на поверхности среды, т. е. при $x = 0$,

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi\chi t}}. \tag{56.6}$$

Если по формуле (55.9) ввести сюда скорость распространения тепловых волн v с периодом τ, то получится

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 2\,\frac{T_0 - T_1}{v\sqrt{\tau t}}. \tag{56.7}$$

2. Формула (56.7) интересна в том отношении, что с ее помощью Томсон вычислил возраст Земли. В то время считалось, что первоначально Земля находилась в огненно-жидком состоянии. В недрах Земли происходили интенсивные процессы перемешивания, приводившие к выравниванию температур. Приближенно можно было считать температуру Земли одной и той же во всех ее точках. Поэтому задача об остывании Земли аналогична рассмотренной нами задаче об остывании полупространства. Сферичность

Земли не может играть существенной роли, если нас интересует температурный градиент внутри тонкого поверхностного слоя Земли. В этом случае можно воспользоваться формулой (56.7) без всяких изменений. По мере остывания Земли образовывалась твердая земная кора. Начало этого процесса и принимается за момент времени, от которого отсчитывается возраст Земли. Томсон предположил, что температуропроводность Земли все время оставалась постоянной, и для вычисления возраста Земли t воспользовался формулой (56.7). Как мы уже говорили, на глубине 20 и более метров на температуру Земли уже не оказывают влияния температурные колебания окружающей атмосферы. Измерения показали, что на таких глубинах температура повышается приблизительно на 1° при углублении на каждые 25 м. Далее, Томсон условно принял, что температура поверхности Земли T_1 равна $0\,^\circ$C, а в качестве T_0 взял температуру затвердевания горных пород: $T_0 \approx 4000\,^\circ$C. Если за период τ взять одни сутки, то, как мы видели, наблюдения дают $v \approx 1$ м/сутки. Подставляя эти значения в формулу (56.7), получим

$$t = \frac{4(T_0 - T_1)^2}{v^2\tau(\partial T/\partial x)^2} = \frac{4 \cdot 4000^2}{(1/25)^2}\text{ сут} \approx 10^8\text{ лет.}$$

Приведенная оценка дает сильно заниженное значение для возраста Земли. Это и понятно. Томсон не учитывал и не мог учитывать интенсивное выделение теплоты в недрах Земли в результате происходящих в ней радиоактивных процессов. Кроме того, модель огненно-жидкой Земли не согласуется со многими фактами и в настоящее время не считается правильной. В настоящее время не существует общепризнанной теории происхождения Земли. А без такой теории трудно говорить об определенном возрасте Земли. В настоящее время возраст Земли по геологическим оценкам считается равным $(4\text{–}5) \cdot 10^9$ лет.

§ 57. Внешняя теплопередача

1. Формула (52.3), определяющая плотность потока теплоты j, относится к случаю, когда распределение температуры в среде непрерывно, а теплопроводность $\varkappa$ также является непрерывной функцией координат. В этом случае говорят о *внутренней теплопроводности*. В сущности, распределение температуры в пространстве всегда непрерывно. Однако для упрощения математических расчетов иногда бывает целесообразно ввести идеализированное представление о *скачке температур* на границе раздела двух различных тел, не находящихся в тепловом равновесии друг с другом. Допустим, например, что нагретое металлическое тело охлаждается потоком воды или воздуха. Ввиду большой теплопроводности металлов происходит быстрое выравнивание температур между различными частями металлического тела. Идеализируя задачу, можно принять, что в каждый момент времени тело имеет одну и ту же температуру. Точно так же окружающей среде, ввиду происходящих в ней процессов перемешивания, можно приписать в каждый момент времени одну и ту же температуру, отличную, однако, от температуры самого тела.

Благодаря процессам теплообмена возникает тепловой поток через границу тел, обусловленный скачком температуры на этой границе. Нормальная составляющая этого потока зависит от материала обеих

сред, а также от их температур. Простейшее предположение, введенное Ньютоном, состоит в том, что *величина j_n пропорциональна разности температур тел на границе*. Обычно предполагается, что одно из тел целиком окружает другое тело. Его мы будем называть *окружающей средой*. Таким образом,

$$j_n = \alpha(T - T_0), \tag{57.1}$$

где T — температура тела, а T_0 — температура окружающей среды. Нормаль n проведена от тела к среде. Постоянная α называется *коэффициентом теплопередачи*. При $\alpha = \infty$ температура на границе всегда непрерывна, т. е. $T = T_0$; при $\alpha = 0$ тело адиабатически изолировано.

Опыты показали, что закон Ньютона (57.1) выполняется приближенно и притом лишь при небольших разностях температур. Поэтому коэффициент теплопередачи не имеет такого же важного значения, какое имеет теплопроводность среды. Коэффициент теплопередачи является сугубо эмпирическим коэффициентом, которым можно пользоваться только в грубых расчетах.

2. Допустим теперь, что тело имеет форму тонкого бесконечно длинного стержня, ориентированного в направлении оси X. Поперечное сечение стержня может быть каким угодно, однако одним и тем же при любых x. Теплопроводность материала стержня $\varkappa$ должна быть достаточно большой, а сам стержень тонким, чтобы его температура T не менялась с координатами y и z. Она может зависеть только от времени t и координаты x. От тех же аргументов может зависеть и температура T_0 окружающей среды на поверхности стержня.

В этих предположениях выведем уравнение теплопроводности с учетом внешней теплопередачи.

Рассуждения будут такими же, что и при выводе уравнения (52.4). Только в балансе теплоты необходимо учесть дополнительный тепловой поток через боковую поверхность стержня. Для бесконечно малого элемента AB стержня (см. рис. 40) этот дополнительный тепловой поток, направленный к окружающей среде, равен $\alpha p(T - T_0)dx$, где p — периметр поперечного сечения стержня. Поэтому вместо уравнения (52.4) получится

$$\rho c_v S\,\frac{\partial T}{\partial t} = S\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa\,\frac{\partial T}{\partial x}\right) - \alpha p(T - T_0), \tag{57.2}$$

где S — площадь поперечного сечения стержня. Предполагая $\varkappa$ постоянным и вводя обозначение

$$b^2 = \frac{\alpha p}{\rho c_v S}, \tag{57.3}$$

получим

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - b^2(T - T_0). \tag{57.4}$$

ЗАДАЧИ

1. Найти стационарное распределение температуры в тонком однородном стержне, концы которого поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2, а температура окружающей среды T_0 также постоянна.

Решение. Удобно за нуль температуры принять температуру T_0 окружающей среды. В таком случае уравнение (57.4) переходит в

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta^2 T = 0, \tag{57.5}$$

где β — положительная постоянная, определяемая выражением

$$\beta = b/\sqrt{\chi}. \tag{57.6}$$

Общее решение уравнения (57.5) есть

$$T = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}. \tag{57.7}$$

Постоянные интегрирования A и B определятся из граничных условий: $T = T_1$ при $x = 0$, $T = T_2$ при $x = l$. (Длина стержня обозначена через l, начало координат помещено на конце стержня.) После элементарных вычислений получим

$$T = \frac{T_1 \operatorname{sh}[\beta(l-x)] + T_2 \operatorname{sh}(\beta x)}{\operatorname{sh}(\beta l)}. \tag{57.8}$$

2. Пусть $T_1, T_2, T_3, \ldots$ — температуры последовательных равноотстоящих точек стержня в стационарном состоянии. Температура окружающей среды принята за нуль (см. предыдущую задачу). Показать, что эти температуры удовлетворяют соотношению

$$\frac{T_1 + T_3}{T_2} = \frac{T_2 + T_4}{T_3} = \frac{T_3 + T_5}{T_4} = \ldots = \text{const} = e^{\beta \Delta x} + e^{-\beta \Delta x}, \tag{57.9}$$

где Δx — расстояние между двумя соседними точками рассматриваемого ряда равноотстоящих точек.

Глава V
ПРОСТЕЙШИЕ ВОПРОСЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА

§ 58. Введение

1. Идея об атомном строении вещества возникла в глубокой древности. Она в различной форме высказывалась и развивалась многими исследователями на протяжении веков. Однако до начала XX века атомная гипотеза оставалась лишь гениальной догадкой, не имевшей прямых экспериментальных доказательств. До середины XIX века конкретные представления об атомах и молекулах, а также физические теории, создавшиеся на их основе, были довольно наивными и относились скорее к области фантазии, чем к науке. Атомы представляли себе, например, как шарики с крючками, посредством которых они сцепляются друг с другом, или как шестеренки с зубцами, с помощью которых передается вращение от одного атома к другому. Законы механики Ньютона, по существу, не использовались. Все рассуждения носили качественный характер и основывались на сомнительных предположениях. Исключением была работа Даниила Бернулли (1738 г.), давшего не только качественное, но и количественное объяснение давления газа, по существу не отличающееся от современного. Горячим сторонником и пропагандистом молекулярно-кинетической теории вещества был М. В. Ломоносов (1711–1765). На основе этой теории Ломоносов предсказал существование абсолютного нуля температуры; указал, что закон Бойля–Мариотта не может быть абсолютно точным законом — от него при достаточно больших сжатиях газов должны наблюдаться отступления.

2. В начале XIX века атомно-молекулярная гипотеза получила убедительное подтверждение в химии в результате открытия *закона постоянства состава и закона кратных отношений*. Согласно первому из этих законов *массы химических элементов, из которых состоит то или иное химическое соединение, находятся во вполне определенном отношении*. Так, 1 г водорода, чтобы образовать воду, должен соединиться с 8 г кислорода. Если отношение масс водорода и кислорода не равно 1 : 8, то излишек одного из этих химических элементов в реакцию не вступает.

Закон кратных отношений относится к таким реакциям, в которых два химических элемента A и B могут образовывать друг с другом не одно, а несколько химических соединений. Он утверждает, что *массы элемента B, вступающие в химические соединения с одной и той же массой элемента A, находятся в отношении небольших целых чисел.*

Так, водород при соединении с кислородом может образовывать не только воду H_2O, но и перекись водорода H_2O_2. Массы кислорода, приходящиеся на одно и то же количество водорода в этих двух соединениях, относятся как 1 : 2. Еще лучшую иллюстрацию закона кратных отношений дают соединения азота с кислородом:

	7 г азота, соединяясь с
4 г кислорода, образуют	11 г закиси азота N_2O,
8 г » » »	15 г окиси азота NO,
12 г » » »	19 г азотистого ангидрида N_2O_3,
16 г » » »	23 г двуокиси азота NO_2,
20 г » » »	27 г азотного ангидрида N_2O_5.

Массы кислорода, приходящиеся на одну и ту же массу азота (7 г), в этих соединениях относятся как

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Вряд ли возможно объяснить эти закономерности, не пользуясь представлением об атомах вещества. Объяснение, данное английским химиком Дальтоном (1766–1844), состоит в том, что в химических реакциях атомы различных веществ соединяются друг с другом в более сложные образования — молекулы, причем все молекулы химически чистого вещества построены совершенно одинаково. На вопрос о числе атомов в молекулах различных химических соединений удалось удовлетворительно ответить на основе эмпирически найденного закона Гей-Люссака и предложенной для его объяснения гипотезы, получившей позднее название закона Авогадро. Согласно закону Гей-Люссака *объемы газов (при одинаковых давлениях и температурах), вступающие в химические реакции друг с другом, а также объемы получающихся химических соединений в газообразном состоянии (при тех же давлениях и температурах) относятся между собой как целые и притом небольшие числа.* Для объяснения этого закона Авогадро выдвинул гипотезу, по которой *равные объемы различных газов при одинаковых давлениях и температурах содержат одно и то же число молекул.* На этой гипотезе основаны в химии методы определения *относительных атомных и молекулярных масс.* Ее строгое доказательство позднее было дано в кинетической теории газов. Значение атомно-молекулярной гипотезы в химии трудно переоценить. Без нее был бы невозможен быстрый прогресс этой науки в XIX веке.

3. В физике строго научное развитие молекулярной теории началось примерно со второй половины XIX века, главным образом благодаря трудам Клаузиуса, Максвелла (1831–1879) и Больцмана (1844–1906), в которых были заложены основы *кинетической теории газов.* О внутреннем строении атомов и молекул, а также о силах, с которыми они взаимодействуют между собой, в то время ничего не было известно. Основоположники кинетической теории газов пользовались упрощенными, идеализированными моделями этих частиц. Молекулы и атомы они рассматривали как идеально твердые шарики или как

материальные точки, взаимодействующие друг с другом центральными силами. Успехи теории были связаны не с этими идеализированными моделями, имеющими ограниченную область применимости, а с тем, что теория строилась на основе общих принципов механики Ньютона: законах сохранения импульса и энергии, оправдавших себя не только для макроскопических тел, но и для макроскопических объектов, подчиняющихся квантовой механике. Широко использовались математические методы, в частности методы *математической теории вероятности*. Существенно также, что теория развивалась под постоянным контролем опыта. Такая теория выгодно отличалась от наивных умозрительных построений предшествовавших атомистов.

4. До XX столетия на атомы смотрели как на мельчайшие неделимые частицы вещества. Это представление оказалось неверным. Атом является сложной системой, состоящей из ядра и окружающей его электронной оболочки. Атомизм проявляется не в том, что атомы неделимы, а в том, что все атомы, равно как и все простейшие (так называемые элементарные) частицы рассматриваемого вида, *абсолютно тождественны* и характеризуются *вполне определенными признаками — массой*, *зарядом ядра*, *излучаемым спектром* и пр. Подобной тождественности в области макромира не существует — в макромире нет двух абсолютно одинаковых тел. Атомизм проявляется также в том, что внутренние состояния атомов не непрерывны, а *дискретны*. Энергия атома, например, может принимать не непрерывный, а лишь дискретный ряд значений. Дискретные значения энергии атома называются его *энергетическими уровнями*. Обычно атом находится в так называемом *нормальном состоянии*, в котором его энергия минимальна. Для того чтобы перевести атом в ближайшее *возбужденное состояние*, требуется внешнее воздействие и затрата энергии. Если этой энергии недостаточно, то после прекращения воздействия внутреннее состояние атома окажется в точности таким же, каким оно было до воздействия. Дискретность возможных состояний атомных систем и является той физической, хотя ранее и не осознававшейся причиной, которая позволила химикам прийти к представлению о неделимости атомов и дала возможность физикам в кинетической теории газов рассматривать атомы и молекулы как неизменяемые материальные точки или идеально твердые шарики. Однако при увеличении энергии внешних воздействий, например при повышении температуры газа, такие представления становятся недействительными. Так, при температурах порядка 1000–3000 K молекулы начинают *диссоциировать*, т. е. распадаться на атомы. При температурах порядка 10 000 K и выше начинается *ионизация*, т. е. распад атомов на ионы и электроны. При температурах порядка десятков и сотен миллионов кельвинов начинаются *термоядерные реакции*, т. е. процессы слияния и распада атомных ядер. Мы широко будем пользоваться классическими моделями кинетической теории газов. Однако при этом необходимо иметь в виду границы применимости таких моделей.

§ 59. Давление газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории

1. Молекулы взаимодействуют друг с другом посредством молекулярных сил. На далеких расстояниях это силы притяжения, убывающие с увеличением расстояния, на близких — силы отталкивания, быстро возрастающие при сближении молекул. Расстояние между центрами сблизившихся молекул, на котором силы притяжения переходят в силы отталкивания, принимается за диаметр молекулы. В газах при нормальных условиях средние расстояния между молекулами еще велики по сравнению с их диаметрами. На таких расстояниях молекулярные силы очень слабы и не играют существенной роли. Молекулярные силы проявляются лишь на близких расстояниях порядка диаметров молекул. Под действием этих сил скорости сблизившихся молекул претерпевают значительные изменения как по модулю, так и по направлению. Взаимодействия молекул на близких расстояниях называют *столкновениями*. Между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется практически свободно, т. е. прямолинейно и равномерно. При каждом столкновении молекула газа почти мгновенно меняет направление своего движения, а затем движется с новой скоростью опять прямолинейно и равномерно, пока не произойдет следующее столкновение. Если газ в целом находится в покое (например, заключен в закрытом сосуде), то в результате столкновений устанавливается хаотическое движение, в котором все направления движения молекул равновероятны. Оно называется *тепловым движением*. Чем более разрежен газ, тем длинее средний путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями. Для достаточно разряженного газа, заключенного в сосуд, можно в первом приближении пренебречь размерами молекул и столкновениями их друг с другом. Надо учесть только столкновения молекул со стенками сосуда, в который газ заключен. В этом приближении молекулы газа могут рассматриваться как материальные точки, не взаимодействующие между собой и движущиеся прямолинейно и равномерно между каждыми двумя последовательными столкновениями со стенками сосуда. Такая простейшая модель приводит к законам идеальных газов. Чтобы показать это, надо выяснить молекулярный смысл давления, температуры и внутренней энергии газа.

2. Давление газа на стенку сосуда есть результат ударов молекул газа об эту стенку. При каждом ударе молекула газа действует на стенку с определенной (с макроскопической точки зрения бесконечно малой) силой. Обратно направленная сила, с которой действует на молекулу стенка сосуда, заставляет молекулу отражаться от стенки. Если бы в сосуде содержалось всего несколько молекул, то их удары следовали бы друг за другом редко и беспорядочно и нельзя было бы говорить ни о какой регулярной силе давления, действующей на стенку. Мы имели бы дело с отдельными практически мгновенными бесконечно малыми толчками, которым время от времени подвергалась бы стенка. Если же

число молекул в сосуде очень велико, то будет велико и число ударов их о стенку сосуда. Удары станут следовать непрерывно друг за другом. Одновременно о стенку сосуда будет ударяться громадное количество молекул. Бесконечно малые силы отдельных ударов складываются в конечную и почти постоянную силу, действующую на стенку. Эта сила, усредненная по времени, и есть давление газа, с которым имеет дело макроскопическая физика.

3. Вычислим давление газа на стенку сосуда. Пусть газ заключен в закрытый сосуд и все молекулы одинаковы. Вообще говоря, они движутся с различными скоростями, отличающимися друг от друга как по величине, так и по направлению. Разделим все молекулы на группы так, чтобы молекулы одной и той же группы в рассматриваемый момент времени имели приблизительно одинаковые по величине и направлению скорости. Скорость молекул i-й группы обозначим через v_i, а число таких молекул в единице объема — через n_i. Возьмем на стенке сосуда малую площадку σ (рис. 43). Если молекулы движутся по направлению к площадке σ, то они могут столкнуться с ней. Если же они движутся от площадки, то столкновений не будет. Предположим, что молекулы i-й группы движутся по направлению к площадке σ, и подсчитаем число z_i молекул такой группы, ударяющихся об эту площадку за малое время dt. Построим на площадке σ, как на основании, косой цилиндр с образующими $v_i\,dt$, расположенный внутри сосуда. Всякая молекула i-й группы, находящаяся в этом цилиндре, за время dt успеет достигнуть площадки σ и удариться о нее. Поэтому число ударов z_i будет равно числу молекул i-й группы внутри построенного цилиндра, т. е. $z_i = n_i\,dV$, где dV — объем цилиндра. Направим координатную ось X вдоль внешней нормали к площадке σ. Тогда высота цилиндра будет равна $v_{ix}\,dt$, а его объем $dV = \sigma v_{ix}\,dt$. Следовательно,

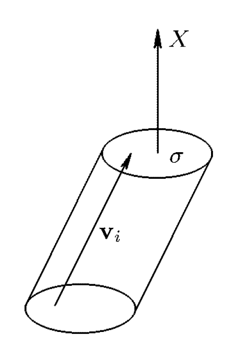


Рис. 43

$$z_i = \sigma n_i v_{ix}\,dt.$$

Дальнейший ход вычислений зависит от характера взаимодействия ударяющихся молекул со стенкой. Обычно при вычислениях считают, что стенка гладкая, а молекулы при ударе отражаются от нее зеркально, т. е. по законам удара идеально упругих шаров: абсолютная величина скорости при отражении не изменяется, угол падения равен углу отражения. Затем доказывается, что эти предположения не являются существенными. Однако в действительности стенка сосуда для ударяющейся молекулы не может быть идеальным зеркалом — ведь она сама состоит из молекул. Благодаря этому молекулы i-й группы после отражения будут иметь, вообще говоря, самые разнообразные по величине и направлению скорости, направленные от стенки, и распределятся по различным скоростным группам. Поэтому мы проведем дальнейшие

вычисления, не вводя никаких специальных предположений относительно законов отражения молекул от стенки сосуда. Единственное предположение, которое будет использовано в вычислениях, состоит в том, что *при отражении от стенки молекула в среднем не теряет и не приобретает кинетическую энергию.* В дальнейшем будет показано, что это предположение означает, что *температура газа должна быть равна температуре стенки.* Для целей вычисления процесс взаимодействия молекулы со стенкой удобно мысленно разбить на два этапа. На первом этапе молекула замедляется и останавливается, как бы прилипая к стенке. На втором этапе молекула отталкивается стенкой, ускоряется и отскакивает от нее. Вычислим сначала силу $\mathbf{F}_1$, которая действовала бы на площадку σ со стороны газа, если бы весь процесс взаимодействия молекул газа со стенкой ограничивался только первым этапом, т. е. в предположении, что после ударов молекулы газа как бы прилипают к стенке. Молекулы i-й группы, ударившиеся о площадку σ за время dt, от удара обладали количеством движения $z_i \mathbf{p}_i = \sigma n_i v_{ix} \mathbf{p}_i \, dt$, где $\mathbf{p}_i$ — количество движения одной молекулы. Чтобы остановить эти молекулы, стенка должна действовать на них с силой $\mathbf{f}_i'$, импульс которой равен $\mathbf{f}_i' \, dt = -\sigma n_i v_{ix} \mathbf{p}_i \, dt$. Изменив направление вектора $\mathbf{f}_i'$ на противоположное, мы найдем силу $\mathbf{f}_i = -\mathbf{f}_i' = \sigma n_i v_{ix} \mathbf{p}_i$, с которой действуют на площадку σ молекулы i-й группы на первом этапе. Сила $\mathbf{F}_1$, действующая на эту площадку со стороны всего газа, найдется суммированием этих выражений по всем группам молекул, летящих по направлению к стенке (для них $v_{ix} > 0$), т. е.

$$\mathbf{F}_1 = \sum_{v_{ix}>0} \sigma n_i v_{ix} \mathbf{p}_i.$$

К силе $\mathbf{F}_1$ следует прибавить силу $\mathbf{F}_2$, которая действует на площадку σ на втором этапе. Сила $\mathbf{F}_2$ вполне аналогична силе отдачи, испытываемой орудием при выстреле. Роль снаряда играют молекулы, летящие от площадки σ, т. е. молекулы, для которых $v_{ix} < 0$. Сила

$$\mathbf{F}_2 = \sum_{v_{ix}<0} \sigma n_i v_{ix} \mathbf{p}_i.$$

Разделение взаимодействия на два этапа, конечно, является только искусственным вычислительным приемом. На самом деле силы $\mathbf{F}_1$ и $\mathbf{F}_2$ действуют одновременно и складываются в одну результирующую силу

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = \sigma \sum n_i v_{ix} \mathbf{p}_i.$$

Здесь суммирование производится уже по всем группам молекул, летящим как к стенке, так и от нее.

Сила $\mathbf{F}$ направлена нормально к площадке σ. Это является следствием хаотичности теплового движения молекул. Действительно, составляющая силы $\mathbf{F}$ в направлении оси Y равна

$$F_y = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{iy}.$$

Ввиду хаотичности теплового движения среди слагаемых входящей сюда суммы встретится примерно столько же положительных членов, сколько и отрицательных. В среднем положительные слагаемые будут скомпенсированы отрицательными, так что сумма обратится в нуль. То же справедливо и для составляющей F_z. Этого не будет только для нормальной составляющей F_x, представляемой суммой

$$F_x = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{ix},$$

все члены которой существенно положительны, так как знаки проекций v_{ix} и p_{ix} всегда одинаковы. Разделив слагающую F_x на площадь σ, получим давление газа на стенку сосуда:

$$P = \sum n_i v_{ix} p_{ix}.$$

Это выражение можно упростить, если ввести среднее значение произведения $v_x p_x$. Сумма таких произведений для молекул газа, находящихся в единице объема, равна $\sum n_i v_{ix} p_{ix}$. Чтобы найти среднее, надо эту сумму разделить на общее число молекул n в единице объема. Это дает

$$\langle v_x p_x \rangle = \frac{1}{n} \sum n_i v_{ix} p_{ix} \tag{59.1}$$

(угловые скобки означают усреднения по совокупности всех молекул). Давление P теперь можно представить в виде

$$P = n \langle v_x p_x \rangle. \tag{59.2}$$

По определению скалярного произведения

$$\mathbf{vp} = v_x p_x + v_y p_y + v_z p_z.$$

Усредняя это соотношение, получим

$$\langle \mathbf{vp} \rangle = \langle v_x p_x \rangle + \langle v_y p_y \rangle + \langle v_z p_z \rangle.$$

При хаотическом движении, каковым является тепловое движение молекул газа, все направления скоростей молекул равновероятны, а потому

$$\langle v_x p_x \rangle = \langle v_y p_y \rangle = \langle v_z p_z \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{vp} \rangle. \tag{59.3}$$

Это дает

$$P = \frac{1}{3} n \langle \mathbf{v} p \rangle. \tag{59.4}$$

Если объем сосуда, в котором заключен газ, равен V, а полное число молекул в этом объеме равно N, то $n = N/V$. Подставляя это значение в предыдущую формулу, получим

$$PV = \frac{1}{3} N \langle \mathbf{v} p \rangle. \tag{59.5}$$

4. При выводе формул (59.4) и (59.5) не учитывались столкновения молекул друг с другом. Для не слишком плотных газов межмолекулярные столкновения практически не влияют на окончательный

результат. При столкновениях молекулы переходят лишь из одной скоростной группы в другую. Состав каждой скоростной группы поэтому быстро и непрерывно меняется. Но для вычисления давления P несущественно, какие именно индивидуальные молекулы входят в каждую скоростную группу. Существенны лишь *средние числа* молекул в группах. Если состояние газа — установившееся, что должно предполагаться при выводе формул (59.4) и (59.5), то среднее число молекул в каждой из скоростных групп остается неизменным. Остается в среднем неизменной и сумма $\sum n_i(\mathbf{v}_i\mathbf{p}_i)$, а с ней и давление газа P.

Однако столкновения вносят качественные изменения в физическую интерпретацию давления P. Пока не было столкновений, молекулы газа совершенно не взаимодействовали друг с другом. Величина P имела только один смысл: она давала *давление газа на стенку сосуда*. При наличии столкновений появляется силовое взаимодействие между макроскопическими частями газа. Роль стенки для любой макроскопической части газа может играть граничащая с ней другая макроскопическая часть того же газа. В этих условиях величина P имеет также смысл *внутреннего давления*, посредством которого осуществляется силовое взаимодействие между примыкающими друг к другу макроскопическими частями газа. Именно такой смысл имеет давление P в гидродинамике и аэродинамике.

5. Формулы (59.4) и (59.5) применимы как к нерелятивистским, так и к релятивистским движениям молекул. В случае нерелятивистских движений масса молекулы m может считаться постоянной. Полагая в формулах (59.4) и (59.5) $p = mv$, получим для этого случая

$$P = \frac{1}{3}\,nm\langle v^2\rangle, \tag{59.6}$$

$$PV = \frac{1}{3}\,Nm\langle v^2\rangle. \tag{59.7}$$

При выводе этих формул молекулы рассматривались как *бесструктурные материальные точки*. Не принималось во внимание вращение молекул, а также внутримолекулярное движение. При столкновении могут меняться скорости вращения молекул. Молекула может перейти в возбужденное состояние или из возбужденного состояния вернуться в нормальное. Но все эти процессы не играют роли, когда речь идет о вычислении давления газа. Существенно только изменение *поступательного количества движения молекулы* при столкновениях ее со стенкой. Оно равно массе молекулы, умноженной на изменение скорости ее центра масс. Поэтому формулы (59.6) и (59.7) остаются в силе. Надо только понимать под v скорость поступательного движения молекулы (точнее, ее центра масс). Таким образом, формуле (59.7) можно придать вид

$$PV = \frac{2}{3}\,\langle\overline{E}_{\text{пост}}\rangle, \tag{59.8}$$

где $\langle\overline{E}_{\text{пост}}\rangle$ — среднее значение суммы кинетических энергий поступательного движения всех молекул газа. При столкновениях энергии

вращательного и внутримолекулярного движений могут переходить в энергию поступательного движения и наоборот. Однако в установившемся состоянии среднее значение величины $\overline{E}_{\text{пост}}$ остается неизменным.

Формула (59.8), как ясно из ее вывода, справедлива не только для однородного газа, но и для смеси различных газов. В этом случае под $\overline{E}_{\text{пост}}$ по-прежнему следует понимать сумму кинетических энергий поступательного движения молекул всех газов, содержащихся в сосуде. Из вывода ясно также, что для нашей модели газа, состоящей из невзаимодействующих молекул, справедлив закон Дальтона: *давление смеси газов равно сумме принципиальных давлений этих газов.*

§ 60. Скорости теплового движения газовых молекул

1. Выведенные формулы позволяют составить представление о скоростях теплового движения молекул газа. Не все молекулы газа движутся с одинаковыми скоростями. Встречаются медленные молекулы, скорости которых близки к нулю. Встречаются очень быстрые молекулы, скорости которых во много раз превосходят средние скорости молекулярного движения. Между этими пределами скорости молекул с различной степенью вероятности принимают всевозможные значения. Закон распределения скоростей газовых молекул будет рассмотрен в § 72. Для грубого представления о скоростях молекул газа могут служить некоторые средние величины, вычисляемые по определенным правилам. Рассмотрим прежде всего *среднюю квадратичную скорость.* Так называется величина

$$\overline{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}, \tag{60.1}$$

т. е. квадратный корень из среднего значения квадрата скорости поступательного движения молекулы. Напомним, что для вычисления $\langle v^2 \rangle$ надо скорость каждой молекулы возвести в квадрат, сложить полученные значения и сумму разделить на общее число молекул. От средней квадратичной скорости надо отличать *среднюю арифметическую* или, короче, просто *среднюю скорость* молекулы $\overline{v}$. Она определяется как сумма абсолютных скоростей всех молекул газа, деленная на их общее число. Как будет показано в § 73, величины $\overline{v}_{\text{кв}}$ и $\overline{v}$ отличаются друг от друга только численным множителем порядка единицы. Для $\overline{v}_{\text{кв}}$ формула (59.6) дает

$$\overline{v}_{\text{кв}} = \sqrt{3P/\rho}. \tag{60.2}$$

Скорость $\overline{v}_{\text{кв}}$ того же порядка что и скорость звука в газе $c = \sqrt{\gamma P/\rho}$ (см. т. I, § 86). Обе скорости связаны соотношением

$$\overline{v}_{\text{кв}} = c\sqrt{3/\gamma}. \tag{60.3}$$

Соотношения именно такого типа и следовало ожидать. Передача возмущений в звуковой волне осуществляется молекулами, движущимися

с тепловыми скоростями. Поэтому скорость звука по порядку величины должна совпадать со средней скоростью теплового движения молекулы. То же относится и к скорости истечения газа в вакуум, выражение для которой было получено в § 26.

2. Зная P и ρ при какой-либо температуре, легко вычислить среднюю квадратичную скорость $\overline{v}_{\text{кв}}$ при той же температуре. Однако для удобства вычислений формулу (60.2) лучше преобразовать с помощью уравнения состояния идеальных газов $P/\rho = RT/\mu$. Тогда получится

$$\overline{v}_{\text{кв}} = \sqrt{3RT/\mu}. \tag{60.4}$$

Так, для молекулярного водорода ($\mu = 2\cdot 1{,}008$) при температуре 0 °C эта формула дает

$$\overline{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3\cdot 8{,}3143\cdot 10^7\cdot 273{,}15}{2\cdot 1{,}008}} = 183\,800 \text{ см/с} = 1838 \text{ м/с}.$$

Аналогично, для азота $\overline{v}_{\text{кв}} = 493$ м/с, для кислорода $\overline{v}_{\text{кв}} = 461$ м/с и т. д.

3. Скорости того же порядка получены в опытах с молекулярными и атомными пучками. Средняя длина свободного пробега молекулы в газах, т. е. среднее расстояние, проходимое ею от одного столкновения до следующего, при нормальном давлении порядка 10^{-5} см. При давлении в 1 мм рт. ст. это величина порядка 10^{-2} см; при давлении в 10^{-6} мм рт. ст. — порядка 10^4 см $= 100$ м(см. § 86). В высоком вакууме молекулы газа движутся практически без столкновений между собой. Они сталкиваются лишь со стенками сосуда. Этим и пользуются для получения молекулярных и атомных пучков. Пучки получаются испарением металлов и других веществ в высоком вакууме.

Прямое измерение скоростей атомов в атомном пучке впервые было выполнено О. Штерном (1888–1969) в 1920 г. Упрощенная схема его опыта, ставшего классическим, изображена на рис. 44. Платиновая нить A, покрытая снаружи тонким слоем серебра, располагалась вдоль оси цилиндра C. Пространство внутри цилиндра откачивалось, и вакуум поддерживался непрерывно работающим насосом до давления порядка 10^{-5}–10^{-6} мм рт. ст. При пропускании электрического тока через платиновую проволоку она разогревалась до температуры выше точки плавления серебра (961,9 °C). Серебро интенсивно испарялось, и его атомы летели прямолинейно и равномерно от нити A к внутренней поверхности цилиндра C. Стенки последнего охлаждались, чтобы атомы серебра лучше конденсировались на них. На пути летящих атомов помещался экран с узкой щелью B, вырезавшей узкий атомный пучок. Пучок конденсировался на принимающей пластинке, прикрепленной к внутренней поверхности цилиндра

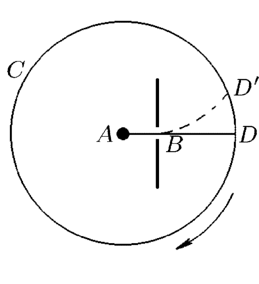


Рис. 44

(последняя на рис. 44 не изображена). Цилиндр вместе с экраном и нитью можно было приводить в быстрое вращение с круговой частотой порядка 2500–2700 мин$^{-1}$. Когда вся система была неподвижна, атомы серебра, пройдя через щель B, попадали на принимающую пластинку и, конденсируясь с ней, давали резкое изображение щели B в виде плоскости D, расположенной в одной плоскости с нитью A и щелью B. Затем система приводилась во вращение. В результате изображение щели смещалось в D'. Обозначим буквой s расстояние между изображениями D и D', измеренное вдоль вогнутой поверхности принимающей пластинки. Оно, очевидно, равно $s = V\tau$, где $V = \omega R$ — линейная скорость точек поверхности вращающегося цилиндра, R — его радиус, ω — угловая скорость вращения. Величина τ есть время прохождения атомами серебра расстояния BD. Обозначим это расстояние буквой l. Тогда $\tau = l/v$, где v — скорость атомов серебра. Таким образом, $s = \omega Rl/v$, откуда

$$v = \omega Rl/s. \tag{60.5}$$

В опытах Штерна изображение D получалось резким, тогда как изображение D' было всегда размытым. Это указывает на то, что атомы серебра движутся с различными скоростями. Формула (60.5) дает некоторую среднюю скорость, если под s понимать расстояние между центрами полосок D и D', измеренное вдоль дуги соответствующего круга. Практически для измерения такой скорости удобнее привести прибор во вращение сначала в одном направлении, а затем в противоположном и измерить расстояние между центрами получившихся изображений щели B. Максимальная температура нити в опытах Штерна составляла около 1200 °C. Для v получались значения от 560 до 640 м/с, близкие к средней квадратичной скорости 584 м/с, вычисленной по формуле (60.4), что находится в качественном согласии с выводами кинетической теории газов.

§ 61. Давление фотонного газа

Формулы (59.6) и (59.7) являются существенно нерелятивистскими, т. е. применимы только в тех случаях, когда средние скорости теплового движения молекул пренебрежимо малы по сравнению со скоростью света. Напротив, применимость формул (59.4) и (59.5) не связана с этим ограничением. Когда скорость частиц газа сравнима со скоростью света, газ называется *релятивистским*. В земных условиях такой случай осуществляется прежде всего для *фотонного газа*, т. е. газа, состоящего из фотонов, хаотически движущихся во всевозможных направлениях. *Фотонный газ всегда релятивистский*, поскольку фотоны всегда движутся со скоростью света.

Допустим, что имеется полость, стенки которой изготовлены из произвольного материала и поддерживаются при постоянной температуре. Стенки излучают и поглощают фотоны, в результате чего в полости и образуется фотонный газ. Каждый фотон, поглощаясь стенкой или отражаясь от нее, передает ей некоторый импульс. При излучении фотона стенка испытывает отдачу. В результате этих про-

цессов возникает давление фотонного газа на стенки полости. Так как фотонный газ предполагается изотропным, т. е. все направления движения фотонов в нем представлены с равной вероятностью, то для вычисления давления фотонного газа на стенку сосуда можно воспользоваться общей формулой (59.5). Энергия фотона ε связана с его импульсом соотношением $p = \varepsilon/c$, скорость фотона $v = c$, где c — скорость света. Поэтому формула (59.5) дает

$$PV = \frac{1}{3}\langle N\varepsilon\rangle = \frac{1}{3}\overline{E}, \tag{61.1}$$

где N — общее число фотонов полости, а $\overline{E}$ — средняя энергия фотонного газа. *Давление фотонного газа равно одной трети плотности энергии излучения в полости.* Формула (61.1) аналогична формуле (59.8), но отличается от нее коэффициентом. Разница обусловлена различием соотношений между энергией и импульсом для нерелятивистской частицы и для фотона.

В отличие от обычного газа, в котором молекулы не могут возникать и уничтожаться, число фотонов N в полости — величина непостоянная. Фотоны могут излучаться и поглощаться стенками полости. Поэтому для средней энергии излучения в полости нельзя писать $\overline{E} = N\overline{\varepsilon}$, а следует писать $\overline{E} = \langle N\varepsilon\rangle$, как это и сделано в формуле (61.1).

Коэффициент 1/3 получился потому, что излучение в полости предполагалось *изотропным*. Как распределена энергия излучения по спектру частот — это не имеет значения. Существенна только изотропия излучения. Если излучение не изотропно, то формула (61.1) сохранит свой вид, но коэффициент 1/3 заменится другим. Например, если излучение падает на стенку нормально и отражается от нее также нормально, то $PV = \overline{E}$.

Формула (61.1) играет важную роль в теории теплового излучения.

§ 62. Молекулярно-кинетический смысл температуры. Равномерное распределение кинетической энергии теплового движения по поступательным степеням свободы

1. Выясним физический смысл температуры в молекулярно-кинетической теории. Для этого возьмем цилиндр с поршнем AB (рис. 45), который может свободно без трения перемещаться вдоль цилиндра. По разные стороны поршня находятся одинаковые или различные идеальные газы. Величины, характеризующие первый газ, будем отмечать индексом 1, характеризующие второй газ — индексом 2. Для механического

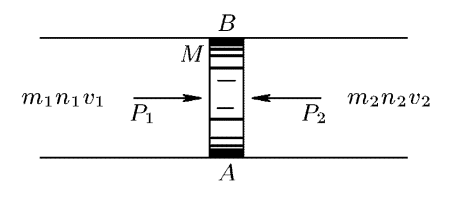


Рис. 45

равновесия поршня необходимо, чтобы давления газов были одинаковы:

$$P_1 = P_2 \quad \text{или} \quad \frac{1}{3}\, n_1 m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{3}\, n_2 m_2 \overline{v_2^2}.$$

Но для того чтобы равновесие сохранялось длительно, необходимо еще равенство температур обоих газов: $T_1 = T_2$. В самом деле, допустим, что $T_1 > T_2$. Тогда начнется процесс выравнивания температур, в результате которого первый газ будет охлаждаться, а второй — нагреваться. Давление на поршень слева станет понижаться, а справа — повышаться, и поршень придет в движение справа налево. В процессе теплообмена молекулы газов обмениваются друг с другом кинетическими энергиями. Физический смысл макроскопического параметра — температуры — можно установить, рассмотрев процесс теплообмена с молекулярной точки зрения.

2. Скорость и другие характеристики теплообмена меняются с изменением материала и размеров поршня. Но конечный результат теплообмена, который сейчас нас только и интересует, от этого не зависит. Поэтому в целях упрощения вычислений можно идеализировать задачу, совершенно отвлекаясь от молекулярного строения поршня. Поршень мы будем рассматривать как сплошное идеально гладкое тело, с которым молекулы газов могут претерпевать упругие столкновения. Удары со стороны молекул, которым подвергается поршень слева и справа, в среднем уравновешивают друг друга. Но в каждый момент времени мгновенные силы ударов, вообще говоря, не уравновешиваются. В результате поршень непрерывно совершает беспорядочное тепловое движение туда и обратно. С этим явлением в рассматриваемой идеализированной модели и связана возможность обмена кинетическими энергиями теплового движения газов.

Предположим, что газы по обе стороны поршня настолько разряжены, что в каждый момент времени с поршнем сталкивается всего лишь одна молекула. Процессы, в которых с поршнем одновременно сталкиваются две или несколько молекул, настолько редки, что ими можно полностью пренебречь. Окончательные результаты, к которым мы придем, не связаны с этим ограничением. В следующем параграфе мы от него освободимся.

Рассмотрим столкновение какой-либо молекулы первого газа с движущимся поршнем. Поршень может двигаться только вдоль оси цилиндра, которую мы примем за ось X. Пусть u — скорость поршня до удара, u' — после удара. Соответствующие компоненты скорости молекулы обозначим через v_{1x} и v'_{1x}; массу поршня — через M. При ударе соблюдается закон сохранения импульса, а так как удар упругий, то имеет место также и сохранение кинетической энергии:

$$m_1 v_{1x} + Mu = m_1 v'_{1x} + Mu',$$

$$\frac{m_1}{2}\, v_{1x}^2 + \frac{M}{2}\, u^2 = \frac{m_1}{2}\, v_{1x}'^2 + \frac{M}{2}\, u'^2.$$

Это в точности такие же уравнения, какие используются в механике при решении задачи о столкновении идеально упругих шаров. Из них находим

$$u'_{1x} = \frac{2Mu - (M - m_1)v_{1x}}{M + m_1},$$

а для кинетической энергии движения молекулы вдоль оси X после удара

$$\frac{m_1 v'^2_{1x}}{2} = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2u^2 - 4M(M - m_1)uv_{1x} + (M - m_1)^2 v^2_{1x}}{(M + m_1)^2}.$$

Напишем такое соотношение для каждой из молекул первого газа, сталкивающейся с поршнем, просуммируем по всем столкновениям и разделим на число столкновений. Короче говоря, произведем усреднение по всем столкновениям. Если состояние всей системы установилось, т. е. макроскопический процесс теплообмена закончился, то средняя скорость поршня равна нулю. Поршень совершает беспорядочные дрожания около положения равновесия, его скорость u с одинаковой вероятностью принимает положительные и отрицательные значения. Поэтому в результате усреднения произведения uv_{1x} получится нуль, и для средней кинетической энергии молекулы после столкновения можно написать

$$\frac{m_1}{2} \langle v'^2_{1x} \rangle = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v^2_{1x} \rangle}{(M + m_1)^2}.$$

Теплообмена между газами не будет, когда средняя кинетическая энергия молекулы в результате отражения от поршня не меняется. Поэтому в установившемся состоянии написанное выражение должно быть равно средней кинетической энергии молекулы до удара $(m_1/2)\langle v^2_{1x} \rangle$. Это дает

$$\frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v^2_{1x} \rangle}{(M + m_1)^2} = \langle v^2_{1x} \rangle.$$

Отсюда после элементарных преобразований находим

$$\frac{m_1 \langle v^2_{1x} \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2}. \qquad (62.1)$$

Приведенное рассуждение, разумеется, применимо и ко второму газу. Следовательно,

$$\frac{m_2}{2} \langle v^2_{2x} \rangle = \frac{M}{2} \langle u^2 \rangle, \qquad (62.2)$$

а потому

$$\frac{m_1}{2} \langle v^2_{1x} \rangle = \frac{m_2}{2} \langle v^2_{2x} \rangle. \qquad (62.3)$$

Ввиду хаотичности теплового движения молекул газа в нем нет никаких избранных направлений движения — все направления одинаково вероятны. Поэтому

$$\langle v^2_x \rangle = \langle v^2_y \rangle = \langle v^2_z \rangle,$$

а следовательно,

$$\frac{m_1}{2}\langle v_1^2\rangle = \frac{m_2}{2}\langle v_2^2\rangle. \tag{62.4}$$

Мы доказали, что *в состоянии теплового равновесия средние кинетические энергии всех молекул газа одинаковы.*

3. Средняя кинетическая энергия $\overline{\varepsilon}_{\text{пост}}$ поступательного движения молекулы газа, таким образом, обладает *основным свойством температуры* — в состоянии теплового равновесия она одинакова для всех молекул газов, находящихся в тепловом контакте, а также для различных молекул газовой смеси. Она не зависит от массы и внутренней структуры молекулы. Поэтому величину $\overline{\varepsilon}_{\text{пост}}$ или любую монотонную функцию ее можно принять за меру температуры газа, а также тела, находящегося с ним в тепловом равновесии. Удобно за меру температуры взять величину

$$\Theta = \frac{2}{3}\,\overline{\varepsilon}_{\text{пост}}. \tag{62.5}$$

Преимущество такого выбора заключается в том, что тогда формула (59.8) принимает вид

$$PV = \frac{2}{3}\,N\overline{\varepsilon}_{\text{пост}} = N\Theta, \tag{62.6}$$

напоминающий уравнение Клапейрона–Менделеева $PV = RT$.

Из молекулярно-кинетического толкования температуры можно вывести закон Авогадро. Возьмем два идеальных газа 1 и 2. Для них можно написать

$$P_1V_1 = N_1\Theta_1, \quad P_2V_2 = N_2\Theta_2.$$

Если $P_1 = P_2$, $V_1 = V_2$, $\Theta_1 = \Theta_2$, то из этих уравнений следует $N_1 = N_2$. В равных объемах идеальных газов при одинаковых давлениях и температурах содержится одинаковое число молекул. Это и есть закон Авогадро.

Величина Θ, определяемая формулой (62.5), называется *энергетической* или *кинетической температурой*. Она измеряется в тех же единицах, что и энергия, например, в джоулях и эргах. Для установления связи между кинетической температурой Θ и абсолютной термодинамической температурой T можно воспользоваться циклом Карно с идеальным одноатомным газом. Внутренняя энергия U такого газа состоит только из кинетической энергии поступательного движения его молекулы. Она равна $U = N\overline{\varepsilon}_{\text{пост}} = (3/2)N\Theta$, т. е. зависит только от температуры Θ. Поэтому можно повторить без всяких изменений рассуждения, приведенные в § 32 при установлении связи между термодинамической и идеально-газовой шкалами температур. В результате мы придем к соотношению

$$\frac{\Theta_1}{T_1} = \frac{\Theta_2}{T_2}.$$

Следовательно, отношение Θ/T есть универсальная постоянная, зависящая только от выбора единиц для Θ и T. Она называется *постоянной Больцмана* и является одной из важнейших фундаментальных постоянных физики. Эту постоянную принято обозначать буквой k. Таким образом, по определению

$$\Theta = kT. \tag{62.7}$$

Некоторые из методов экспериментального определения постоянной Больцмана будут изложены в дальнейшем. По современным данным

$$k = (1{,}380622 \pm 0{,}000044) \cdot 10^{-23}\ \text{Дж/К} = \\ = (1{,}380622 \pm 0{,}000044) \cdot 10^{-16}\ \text{эрг/К}.$$

4. Обозначим буквой N_A число молекул в одном моле. Эта универсальная величина называется *постоянной Авогадро*. Возьмем один моль идеального газа. Тогда, с одной стороны, имеет место соотношение (62.6), которое с учетом формулы (62.7) можно переписать в виде

$$PV = N_\text{A} kT. \tag{62.8}$$

С другой стороны, по уравнению Клапейрона–Менделеева $PV = RT$. Сравнивая эти уравнения, получим

$$R = N_\text{A} k. \tag{62.9}$$

Это соотношение позволяет определить постоянную Больцмана k как *универсальную газовую постоянную, отнесенную к одной молекуле газа*. Если известны значения R и k, то по формуле (62.9) можно вычислить постоянную Авогадро. По современным данным $N_\text{A} = R/k = (6{,}022045 \pm 0{,}000031) \cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1}$.

5. Энергетическая шкала температур, в которой за температуру принимается величина Θ, теоретически является наиболее совершенной температурной шкалой. Она отличается от термодинамической шкалы только размерностью и единицей температуры. Температура в энергетической шкале измеряется теми же единицами, что и энергия. То обстоятельство, что для температуры введена особая единица — градус, объясняется историческими причинами. Кроме того, энергетические единицы температуры — эрг и джоуль — для измерения обычно встречающихся температур слишком велики. Впрочем, для измерения сверхвысоких температур очень удобна единица энергии — *электронвольт*. Как уже говорилось, при температурах порядка 1000–3000 К молекулы газа диссоциируют. При температурах порядка 10 000 К и выше происходит ионизация атомов. *Под сверхвысокими температурами подразумеваются температуры, когда процессы ионизации становятся существенными*. Энергию ионизации принято измерять в электронвольтах. *Электронвольт есть энергия, приобретенная электроном при прохождении разности потенциалов в один вольт*. Для атома водорода энергия ионизации равна 13,56 эВ. Для других атомов она того же порядка. Наибольшей энергией ионизации обладают атомы благородных газов, а наименьшей — атомы щелочных металлов.

Таким образом, энергия ионизации порядка десятка электронвольт. Поэтому электронвольт является удобной единицей для измерения сверхвысоких температур. Так как заряд электрона $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ Кл, то 1 эВ $= 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж $= 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ эрг. Используя значение постоянной Больцмана, отсюда получаем

$$1 \text{ эВ} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-12}}{1{,}38 \cdot 10^{-16}} = 1{,}16 \cdot 10^4 \text{ К}.$$

Тысяча электронвольт называется *килоэлектронвольтом*. Температуры, развивающиеся в момент взрыва атомных и водородных бомб, порядка 10 кэВ $\approx 10^8$ К. Примерно до таких же температур надо нагреть плазму, т. е. проводящий ионизированный газ, чтобы в ней начались *термоядерные реакции*. Так называются процессы слияния или распада атомных ядер, обусловленные их взаимными столкновениями при сверхвысоких температурах.

ЗАДАЧИ

1. Сколько молекул находится в одном грамме воды?

Ответ. $3{,}34 \cdot 10^{22}$.

2. Сколько молекул находится в одном кубическом сантиметре воздуха при нормальном давлении и температуре 0 °С?

Ответ. $2{,}7 \cdot 10^{19}$.

3. Допустим, что все молекулы воды в стакане как-то отмечены. После этого вода была вылита в водопроводный сток. По прошествии длительного времени вылитая вода равномерно перемешалась со всей водой, имеющейся на Земле. Какое количество отмеченных молекул окажется в стакане, если его вновь наполнить водопроводной водой?

Ответ. Примерно 10^{-4}.

§ 63. Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы

1. Формулы (62.1), (62.2) и (62.3) показывают, что в состоянии теплового равновесия средняя кинетическая энергия движения поршня вдоль оси цилиндра равна средней кинетической энергии движения молекулы газа в том же направлении. Поршень, если отвлечься от его молекулярного строения, является механической системой с одной степенью свободы — его положение определяется одной координатой x. Молекула, если также отвлечься от ее внутреннего строения, имеет *три поступательных степени свободы* — ее положение в пространстве можно задать тремя координатами x, y, z. Ввиду хаотичности теплового движения все направления скорости молекулы равновероятны. Кинетические энергии движения молекулы вдоль координатных осей X, Y, Z в среднем одинаковы. Таким образом, в состоянии теплового равновесия на каждую поступательную степень свободы молекулы и поршня приходится одна и та же средняя кинетическая энергия. Ее легко найти, заметив, что полная кинетическая энергия молекулы,

согласно формуле (62.5), есть $\overline{\varepsilon}_{\text{пост}} = (3/2)\Theta = (3/2)kT$. Эта энергия равномерно распределяется по трем степеням свободы молекулы. Поэтому *на одну поступательную степень свободы молекулы в среднем приходится кинетическая энергия* $\overline{\varepsilon}_{\text{кин}} = (1/2)\Theta = (1/2)kT$.

2. При выводе предполагалось, что поршень может двигаться вдоль оси цилиндра совершенно свободно. Однако для окончательного результата это несущественно. Можно представить себе, например, что поршень удерживается в положении равновесия пружиной. В состоянии теплового равновесия средняя кинетическая энергия поршня по-прежнему будет равна $(1/2)kT$. Действительно, собственный период колебаний поршня на пружине очень велик по сравнению с длительностью столкновения молекулы с поршнем. Поэтому наличие пружины никак не влияет на акт столкновения молекулы с поршнем — последний ведет себя так, как если бы он был свободным. Однако при наличии пружины поршень будет обладать также *потенциальной энергией*, испытывающей быстрые и нерегулярные изменения под действием ударов окружающих молекул. Предположим, что сила — квазиупругая, т. е. пропорциональна смещению поршня из положения равновесия. Найдем для этого случая среднее значение потенциальной энергии поршня при тепловом равновесии. Пусть $\varkappa$ — жесткость пружины. Свободные колебания поршня будут гармоническими: $x = a\cos(\omega t + \delta)$ с круговой частотой $\omega = \sqrt{\varkappa/M}$. Потенциальная энергия поршня

$$\varepsilon_{\text{пот}} = \frac{1}{2}\,\varkappa x^2 = \frac{1}{2}\,\varkappa a^2\cos^2(\omega t + \delta),$$

кинетическая

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{2}\,M\dot{x}^2 = \frac{1}{2}\,Ma^2\omega^2\sin^2(\omega t + \delta) = \frac{1}{2}\,\varkappa a^2\sin^2(\omega t + \delta).$$

Запишем эти выражения в виде

$$\varepsilon_{\text{пот}} = \frac{1}{4}\,\varkappa a^2\{1 + \cos[2(\omega t + \delta)]\},$$

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{4}\,\varkappa a^2\{1 - \cos[2(\omega t + \delta)]\}.$$

Косинус и синус с равной вероятностью принимают как положительные, так и отрицательные значения и при усреднении обращаются в нуль. Поэтому

$$\overline{\varepsilon}_{\text{пот}} = \overline{\varepsilon}_{\text{кин}} = \frac{1}{4}\,\varkappa\overline{a}^2. \tag{63.1}$$

Отсюда $\langle\varepsilon_{\text{пот}}\rangle = (1/2)kT$. Таким образом, *средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы*. Если сила, удерживающая поршень, не квазиупругая, то этот результат, вообще говоря, неверен.

3. Наличие поршня не может сказаться на окончательном распределении энергии между газами, находящимися по разные стороны от него. Если убрать поршень, то обмен энергиями между ними будет

осуществляться путем непосредственных столкновений молекул газа 1 с молекулами газа 2. Явление осложняется перемешиванием (диффузией) газов. Но средние кинетические энергии поступательного движения молекул обоих газов в состоянии теплового равновесия останутся одинаковыми. То же справедливо и для смеси произвольного числа различных газов.

4. Учтем, наконец, молекулярную структуру поршня и определим среднюю кинетическую энергию поступательного движения его молекул. Если u — скорость центра масс поршня, то

$$u = \frac{1}{M}\sum m_i u_i,$$

где m_i — масса, а u_i — скорость молекулы поршня в направлении оси X. (Вместо u_i было бы логичнее писать u_{ix}, но мы опускаем индекс x, чтобы не загромождать формулы.) Возведя в квадрат, получим

$$\frac{1}{2}\,Mu^2 = \frac{1}{2M}\sum m_i m_j u_i u_j.$$

Усредним это соотношение по времени. Ввиду хаотичности теплового движения молекул поршня $\langle u_i u_j\rangle = 0$ при $i \neq j$. В предыдущей сумме надо учитывать только слагаемые с $i = j$. В результате получится

$$\frac{1}{2}\,M\langle u^2\rangle = \frac{1}{2M}\sum m_i^2\langle u_i^2\rangle. \tag{63.2}$$

По доказанному выше $(1/2)M\langle u^2\rangle = (1/2)kT$, следовательно,

$$\frac{1}{2M}\sum m_i^2\langle u_i^2\rangle = \frac{1}{2}\,kT. \tag{63.3}$$

Допустим теперь, что все молекулы поршня, а потому и все массы m_i, одинаковы. Тогда $\sum m_i^2\langle u_i^2\rangle = Nm_i^2\langle u_i^2\rangle$, где $N = M/m_i$ — общее число молекул поршня. В результате находим

$$\frac{1}{2}\,m_i\,\langle u_i^2\rangle = \frac{1}{2}\,kT. \tag{63.4}$$

Таким образом, и для молекул поршня имеет место равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы: на каждую поступательную степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия $(1/2)kT$. Разумеется, это справедливо не только для энергии движения вдоль оси цилиндра, но, ввиду хаотичности теплового движения, также и для энергии движения молекулы в любом направлении. Сделанное при выводе предположение об одинаковости молекул поршня не играет роли.

5. Приведенное рассуждение позволяет снять ограничение, наложенное в предыдущем параграфе на плотности газов. Действительно, возьмем в качестве поршня сколь угодно плотный газ, заключенный между двумя твердыми стенками. К молекулам газа приме́ним результат (63.4). Это показывает, что для справедливости теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы предположение о малости плотности газов совершенно несущественно.

6. Несущественно также и то обстоятельство, что телом, к которому относилось приведенное рассуждение, является поршень. Для любого тела, если оно находится в состоянии теплового равновесия, на каждую поступательную степень свободы приходится в среднем одна и та же кинетическая энергия $(1/2)kT$. Используя эту теорему и проводя рассуждения, приведшие нас к формуле (63.2), в обратном порядке, можно получить новый существенный результат. Пусть произвольное макроскопическое тело находится в жидкой или газообразной среде, в которой оно может свободно двигаться в любом направлении. Можно предположить, что сила тяжести и другие поля отсутствуют. Можно также предположить, что тело удерживается в положении равновесия какими-либо силами, например архимедовой подъемной силой, упругой силой пружины и т. п. Во всех этих случаях центр масс тела должен совершать беспорядочные тепловые движения, для скорости V которых можно написать

$$\frac{1}{2}\,M\langle V^2\rangle = \frac{1}{2M}\sum m_i^2\langle v_i^2\rangle.$$

В приведенном ранее рассуждении считалась известной левая часть этого равенства. Теперь, наоборот, известна правая часть и нужно найти левую. Так как молекула имеет три поступательных степени свободы, то $(1/2)m_i\langle v_i^2\rangle = (3/2)kT$, а потому

$$\frac{1}{2M}\sum m_i^2\,\langle v_i^2\rangle = \frac{3}{2}\,kT\,\frac{\sum m_i}{M} = \frac{3}{2}\,kT.$$

Это дает

$$\frac{1}{2}\,M\langle V^2\rangle = \frac{3}{2}\,kT. \tag{63.5}$$

Таким образом, *на поступательное движение центра масс макроскопического тела в среднем приходится та же энергия* $(3/2)kT$, *что и на поступательное движение одной молекулы*. В этом отношении всякое макроскопическое тело ведет себя как гигантская молекула.

Видно, что и на вращение тела как целого вокруг неподвижной оси при тепловом равновесии приходится в среднем кинетическая энергия $(1/2)kT$. Чтобы это доказать, достаточно заметить, что угловая скорость вращения тела Ω вокруг неподвижной оси равна моменту количества движения тела, деленному на его момент инерции I относительно той же оси, т. е.

$$\Omega = \frac{1}{I}\sum m_i r_i u_i,$$

где u_i — составляющая скорости i-й молекулы, перпендикулярная к оси вращения и к радиусу-вектору r_i. По аналогии с формулой (63.2) получаем

$$\frac{1}{2}\,I\langle\Omega^2\rangle = \frac{1}{2I}\sum m_i^2 r_i^2\,\langle u_i^2\rangle,$$

откуда

$$\frac{1}{2}\, I\langle \Omega^2\rangle = \frac{1}{2}\, kT\, \frac{1}{I} \sum m_i r_i^2 = \frac{1}{2}\, kT.$$

7. Приведенные рассуждения могут рассматриваться как убедительные аргументы, доказывающие *классическую теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы* и разъясняющие ее смысл в частных случаях. Приведем теперь без доказательства общую формулировку этой теоремы. Предварительно напомним некоторые сведения из классической механики.

В классической теории атомы рассматриваются как материальные точки, а всякое макроскопическое тело — как система материальных точек. Если число материальных точек в системе равно N и на систему не наложены никакие дополнительные связи, ограничивающие свободу ее движения, то требуется $3N$ координат, чтобы однозначно задать положение всех точек системы. Классическая теория, однако, пользуется и такими механическими моделями, в которых на движение материальных точек наложены определенные ограничения — связи. При наличии связей число независимых координат, заданием которых однозначно определяется конфигурация, т. е. положение всех точек системы, уменьшается. В качестве таких независимых координат можно взять те прямоугольные координаты материальных точек, через которые выражаются все остальные координаты. Число этих независимых координат f называется *числом степеней свободы системы*. Не обязательно пользоваться прямолинейными координатами. Можно взять f любых других величин $q_1, q_2, \ldots, q_f$, однозначно определяющих конфигурацию системы. Они называются *обобщенными координатами*, а их производные по времени $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$ — *обобщенными скоростями*.

Радиусы-векторы $\mathbf{r}_i$ материальных точек системы являются функциями обобщенных координат:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(q_1, q_2, \ldots, q_f).$$

Следовательно,

$$\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_1}\,\dot{q}_1 + \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_2}\,\dot{q}_2 + \ldots + \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_f}\,\dot{q}_f,$$

т. е. обычные скорости $\mathbf{v}_i$ материальных точек системы являются линейными однородными функциями обобщенных скоростей $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$. Коэффициенты, входящие в эти функции, зависят, вообще говоря, от всех обобщенных координат механической системы. Используя полученное выражение, для кинетической энергии системы находим

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f}\sum_{k=1}^{f} a_{ik}\dot{q}_i\dot{q}_k. \qquad (63.6)$$

Кинетическая энергия представляется квадратичной формой обобщенных скоростей $\dot{q}_i$. Коэффициенты этой формы a_{ik}, вообще говоря, зависят от обобщенных координат $q_1, q_2, q_3, \ldots$

В общем случае в сумму (63.6) входят члены с попарными произведениями различных обобщенных скоростей. По этой причине слагаемые указанной суммы, вообще говоря, не могут быть интерпретированы как кинетические энергии, приходящиеся на соответствующие степени свободы системы. Однако обобщенные координаты всегда можно выбрать так, чтобы такая интерпретация сделалась возможной. Действительно, в математике доказывается, что надлежащим выбором обобщенных координат квадратичную форму (63.6) всегда можно привести к так называемому *диагональному виду*, т. е. к такому виду, в котором она содержит только квадратичные члены и не содержит членов с попарными произведениями обобщенных скоростей. При таком выборе обобщенных координат

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} a_i \dot{q}_i^2, \tag{63.7}$$

где коэффициенты a_i являются функциями обобщенных координат. Если возбуждена только одна i-я степень свободы, то сумма (63.7) сводится к одному слагаемому $a_i \dot{q}_i^2/2$. Это слагаемое поэтому можно интерпретировать как кинетическую энергию, приходящуюся на i-ю степень свободы. Таким образом, при указанном выборе обобщенных координат полная кинетическая энергия системы представляется в виде суммы кинетических энергий, приходящихся на отдельные степени свободы. Так, если за координатные оси выбрать главные оси вращения твердого тела, то его кинетическая энергия в любой момент времени может быть представлена в виде

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{2} M(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} (I_x \dot{\varphi}_x^2 + I_y \dot{\varphi}_y^2 + I_z \dot{\varphi}_z^2),$$

где M — масса тела, x, y, z — прямоугольные координаты его центра масс, I_x, I_y, I_z — моменты инерции тела относительно координатных осей, $\dot{\varphi}_x, \dot{\varphi}_y, \dot{\varphi}_z$ — угловые скорости вращения тела относительно тех же осей.

В дальнейшем при изложении теории теплоемкости предполагается, что обобщенные координаты выбраны так, что кинетическая энергия представляется выражением (63.7), т. е. в виде суммы квадратичных членов.

8. Так как между частицами системы есть силовое взаимодействие, то при тепловом движении энергия каждой частицы быстро и беспорядочно меняется во времени. Беспорядочно меняются во времени и слагаемые суммы (63.7). В молекулярно-кинетической теории представляет большой интерес знание средних значений таких слагаемых. Основная теорема, применимая к классическим системам, состоит в том, что *в состоянии теплового равновесия на каждую степень свободы приходится в среднем одна и та же кинетическая энергия*. Это положение называется *теоремой о равномерном распределении*

кинетической энергии по степеням свободы. Его первоначальные доказательства для частных случаев были даны Максвеллом и Больцманом. Общее доказательство дается в статической механике, однако оно выходит за рамки нашего курса, и мы ограничимся лишь замечанием, что *в основе доказательства лежит предположение о применимости законов классической механики к атомно-молекулярным системам*, а также одно общее предположение вероятностного характера (так называемая *эргодическая гипотеза*), принять которое необходимо для согласования статистической физики с аксиоматической термодинамикой.

Средняя кинетическая энергия, приходящаяся при тепловом равновесии на одну степень свободы любой атомно-молекулярной системы равна $(1/2)kT$. В этом легко убедиться, если представить, что рассматриваемая система находится в тепловом контакте с одноатомным газом той же температуры. Так как для газа эта энергия равна $(1/2)kT$, то по теореме о равномерном распределении то же будет и для любой степени свободы рассматриваемой системы.

Когда обобщенные координаты выбраны так, что в выражение (63.6) входят также попарные произведения обобщенных скоростей, то говорить о распределении кинетической энергии по степеням свободы не имеет смысла. В этом случае теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы обобщается. Так как $\varepsilon_{\text{кин}}$ является однородной функцией обобщенных скоростей второй степени, то по теореме Эйлера

$$\sum_i \frac{\partial \varepsilon_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_i}\,\dot{q}_i = 2\varepsilon_{\text{кин}}. \tag{63.8}$$

В статистической механике доказывается, что при термодинамическом равновесии средние значения всех слагаемых в левой части одинаковы. Это приводит к результату

$$\frac{1}{2}\left\langle \frac{\partial \varepsilon_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_i}\,\dot{q}_i \right\rangle = \frac{1}{2}\,kT, \tag{63.9}$$

являющемуся обобщением теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

9. Если смешать два химически не реагирующих идеальных газа с одинаковыми температурами, то при этом средние кинетические энергии поступательного движения молекул каждого газа не изменятся. Иными словами, в результате смешения не изменятся температуры газов. Это утверждение для многоатомных газов совсем не тривиально. Оно является следствием теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Действительно, температура газа определяется средней кинетической энергией поступательного движения его молекул. Если газ многоатомный, то внутренняя энергия вполне определенным образом распределяется между кинетической энергией поступательного движения, энергией вращения и внутреннего движения молекул. Неизменность температуры означает, что в результате смешения такое распределение остается неизменным

для каждого газа. А это непосредственно вытекает из теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Доказательство закона Дальтона для многоатомных газов также основано на той же теореме. Рассмотрим два химически не реагирующих газа. Пусть $\overline{E}_{1\,\text{пост}}$ и $\overline{E}_{2\,\text{пост}}$ — средние кинетические энергии поступательного движения всех молекул этих газов. Пусть до и после смешения газы занимали один и тот же объем V. Тогда до смешения $P_1V = (2/3)\overline{E}_{1\,\text{пост}}$, $P_2V = (2/3)\overline{E}_{2\,\text{пост}}$. Если до смешения температуры газов были одинаковы, то после смешения энергии $\overline{E}_{1\,\text{пост}}$ и $\overline{E}_{2\,\text{пост}}$ не изменятся. Поэтому давление смеси газов P будет определяться соотношением

$$PV = \frac{2}{3}\,\overline{E}_{\text{пост}} = \frac{2}{3}\,(\overline{E}_{1\,\text{пост}} + \overline{E}_{2\,\text{пост}}) = (P_1 + P_2)V.$$

Отсюда $P = P_1 + P_2$, т. е. давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов.

§ 64. Броуновское движение

1. Результаты, изложенные в предыдущем параграфе, нашли блестящее экспериментальное подтверждение в явлении *броуновского движения*. Это явление было открыто в 1827 г. английским ботаником Броуном (1773–1858) во время испытания только что вошедших тогда в употребление ахроматических объективов. Оно заключается в том, что все мельчайшие частицы, взвешенные в жидкости, находятся в непрерывном дрожании. Это движение никогда не прекращается. В кювете, закрытой со всех сторон (во избежание испарения), его можно наблюдать днями, месяцами, годами. Оно обнаруживается в жидких включениях кварца, которым насчитываются тысячи лет. Движение вечно и самопроизвольно.

Броуновское движение в жидкости тем оживленнее, чем меньше вязкость жидкости. Его едва удается подметить в глицерине, а в газах оно, напротив, чрезвычайно интенсивно. Перрену удалось наблюдать броуновское движение капелек, лежащих на «черных пятнах» мыльных пузырей (т. е. на самых тонких участках мыльной пленки). Диаметр этих капелек в 100–1000 раз больше толщины мыльной пленки. Броуновским движением перпендикулярно к пленке можно пренебречь, но в плоскости самой пленки оно происходит чрезвычайно интенсивно (почти так же, как в газе). В одной и той же жидкости броуновское движение происходит тем интенсивнее, чем меньше размеры броуновских частиц. Интенсивность движения увеличивается с повышением температуры жидкости. Две частицы движутся в одной и той же жидкости совершенно одинаково, если одинаковы их размеры и форма: ни вещество частиц, ни его плотность не играют здесь никакой роли.

Движения броуновских частиц, расположенных даже весьма близко друг к другу, совершенно независимы, так что о каких-либо течениях, т. е. конвективном происхождении движения, не может быть

речи. Броуновское движение вызывается толчками, испытываемыми взвешенными частицами со стороны окружающих молекул, совершающих тепловое движение. Толчки иногда в точности не уравновешивают друг друга. В каждый момент времени частица движется в определенном направлении. Спустя короткое время направление равнодействующей силы ударов со стороны окружающих молекул меняется, и частица начинает двигаться в другом направлении. Таким образом, под влиянием ударов молекул окружающей среды скорость броуновской частицы непрерывно и беспорядочно меняется по величине и направлению. Это и есть броуновское движение. Любопытно отметить, что Лукреций (в поэме «О природе вещей») предвидел и описал это явление, но, конечно, не имел возможности его наблюдать.

2. Формула (63.5) лежит в основе количественной теории броуновского движения. Если бы можно было измерить мгновенную скорость броуновской частицы, то по этой формуле можно было бы вычислить постоянную Больцмана k, а по ней и постоянную Авогадро $N_{\text{А}} \approx R/k$. Попытки таких измерений предпринимались, но неизменно приводили к противоречивым результатам. Дело в том, что практически невозможно точно измерить мгновенную скорость частицы V. Если измерить расстояние между двумя положениями броуновской частицы и разделить его на время τ, которое она затрачивает на прохождение из одного положения в другое, то таким путем получится скорость порядка нескольких микрометров в секунду. Это дает для кинетической энергии движения броуновской частицы величину, примерно в 10^5 раз меньшую, чем следует. Как бы мал ни был промежуток времени τ, путь броуновской частицы между рассматриваемыми положениями не прямолинеен, а очень запутан. Он состоит из громадного множества зигзагов, непрерывно и беспорядочно следующих один за другим.

Проверка молекулярно-кинетического объяснения броуновского движения и вычисление из этого явления постоянных k и $N_{\text{А}}$ стали возможными лишь после того, как в 1905 г. Эйнштейн разработал математическую теорию броуновского движения, в которую мгновенная скорость броуновской частицы не входит. Вместо нее входит длина прямолинейного отрезка, соединяющего положение частицы в два различные момента времени, — величина, доступная измерению на опыте. Любопытно отметить, что при разработке своей теории Эйнштейн ничего не знал о существовании броуновского движения. Он предсказал это явление и построил его полную количественную теорию. Польский физик Мариан Смолуховский (1872–1917) в 1906 г. независимо от Эйнштейна также построил количественную теорию броуновского движения, хотя его окончательная формула и является приближенной — она отличается от формулы Эйнштейна числовым коэффициентом порядка единицы. Приведем здесь упрощенный вывод формулы Эйнштейна. В § 93 будет приведен другой вывод, близкий к выводу самого Эйнштейна.

3. Будем считать, что броуновская частица имеет форму шарика радиуса a. Рассмотрим движение ее в жидкости. Если небольшой шар

радиуса a равномерно движется в жидкости со скоростью V, то как показывают опыт и теория, на него действует сила сопротивления F, пропорциональная скорости V. Коэффициент пропорциональности в формуле

$$V = BF \tag{64.1}$$

называется *подвижностью частицы*. Для шарообразной частицы подвижность была теоретически вычислена Стоксом (1819–1903):

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{64.2}$$

где η — вязкость жидкости (см. т. I, § 101). Таким образом, подвижность сферической частицы обратно пропорциональна ее радиусу. Она может быть измерена по скорости установившегося движения частицы под действием силы тяжести (точнее, под действием разности силы тяжести и архимедовой подъемной силы). Достаточно измерить подвижность для какой-либо одной частицы при малых числах Рейнольдса ($R \ll 1$). Если радиус ее равен a_0, а подвижность B_0, то подвижность другой частицы радиуса a найдется по формуле $B = (a_0/a)B_0$.

Уравнение движения броуновской частицы в направлении оси X имеет вид

$$M\ddot{x} = -\frac{1}{B}\,\dot{x} + X.$$

Первое слагаемое в правой части есть *регулярная сила трения*, обусловленная движением броуновской частицы со скоростью $\dot{x}$. Второе слагаемое X учитывает *беспорядочно действующие толчки*, которым подвергается броуновская частица со стороны окружающих молекул. В сущности, и первое слагаемое — сила трения — также обусловлено толчками молекул. Однако если частица уже движется, то в среднем толчки, действующие против движения, сильнее толчков, действующих в направлении движения. Это обстоятельство и учитывается слагаемым $-\dot{x}/B$. Слагаемое же X есть сила толчков, которая действовала бы на частицу, если бы она была неподвижна. Среднее значение такой силы равно нулю.

Умножим предыдущее уравнение на x и преобразуем его, пользуясь следующими тождествами:

$$\frac{d}{dt}\,x^2 = 2x\dot{x}, \qquad \frac{d^2}{dt^2}\,x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}.$$

Получим

$$M\,\frac{d^2}{dt^2}\,x^2 + \frac{1}{B}\,\frac{d}{dt}\,x^2 - 2M\dot{x}^2 = 2Xx.$$

Будем отсчитывать координату x от положения, которое частица занимала в момент времени $t = 0$. Напишем предыдущее уравнение для каждой из множества тождественных броуновских частиц, сложим и разделим на число всех частиц. Короче говоря, усредним предыдущее уравнение по всем частицам. Ввиду хаотичности молекулярного

движения $\langle Xx \rangle = 0$. Далее, согласно формуле (63.5), $\langle M\dot{x}^2 \rangle = kT$. Поэтому

$$M\,\frac{d^2}{dt^2}\,\langle x^2 \rangle + \frac{1}{B}\,\frac{d}{dt}\,\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \tag{64.3}$$

4. Нет необходимости решать это уравнение в общем виде. Логичнее пойти по более короткому пути. Докажем, что средний квадрат смещения броуновской частицы $\langle x^2 \rangle$ пропорционален времени t. Для этого заметим, что все положения броуновской частицы и все моменты времени совершенно равноправны. Отсюда следует, что смещение броуновской частицы за время $t_2 - t_1$ между двумя моментами времени t_1 и t_2 есть *случайная функция* только разности $t_2 - t_1$, не зависящая ни от t_1, ни от t_2. Слово «случайная» означает, что эта функция еще не определяется значением аргумента $t_2 - t_1$. При одном и том же значении $t_2 - t_1$ смещение частицы может принимать любые значения, но с различной вероятностью. Аргументом $t_2 - t_1$ определяются не сами смещения, а их *вероятности*. Смещения мы будем обозначать через $x_{t_2-t_1}$, т. е. будем писать аргумент $t_2 - t_1$ в виде индекса. Ясно, что сумма смещений частицы за два последовательные промежутка времени — от 0 до t и от t до $t + \tau$ — равна смещению ее за время от 0 до $t + \tau$, т. е.

$$x_{t+\tau} = x_t + x_\tau.$$

Возведем это соотношение в квадрат, усредним и примем во внимание, что $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$. Тогда получим

$$\langle x^2_{t+\tau} \rangle = \langle x^2_t \rangle + \langle x^2_\tau \rangle.$$

Усредненная величина $\langle x^2_t \rangle$ есть, очевидно, обычная регулярная функция аргумента t, однозначно определяющаяся значением этого аргумента. Обозначая ее через $f(t)$, запишем предыдущее соотношение в виде

$$f(t+\tau) = f(t) + f(\tau).$$

Из этого функционального уравнения следует, что $f(t)$, т. е. $\langle x^2_t \rangle$, есть линейная однородная функция времени t. Доказанное, очевидно, справедливо для броуновских частиц любой формы, а не только сферических. Итак, должно быть $\langle x^2 \rangle = At$. Постоянная A определяется подстановкой этого выражения в уравнение (64.3). В результате получится

$$\langle x^2 \rangle = 2kTBt. \tag{64.4}$$

Это и есть *формула Эйнштейна* [1]). В ней x означает смещение частицы только в одном избранном направлении (принятом нами за направление оси X), т. е. x есть проекция полного смещения **r** на это

[1]) Заметим, что формула, выведенная Смолуховским, отличается от формулы Эйнштейна (64.4) только тем, что вместо множителя 2 стоит множитель 64/27.

направление. Очевидно, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Усредняя и принимая во внимание, что $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle$, получим $\langle r^2\rangle = 3\langle x^2\rangle$. Поэтому формулу Эйнштейна можно также записать в виде

$$\langle r^2\rangle = 6kTBt. \tag{64.5}$$

5. Формула (64.4) была со всей возможной тщательностью подтверждена экспериментально французским физиком Жаном Перреном (1870–1942) в ряде работ, начатых в 1908 г. Перрен отмечал через равные промежутки времени ($t = 30$ с) последовательные положения одной какой-либо определенной броуновской частицы в поле зрения микроскопа и соединял эти положения прямолинейными отрезками. Мы воспроизводим один из оригинальных рисунков Перрена (рис. 46). На нем описанным способом зафиксированы пути трех броуновских

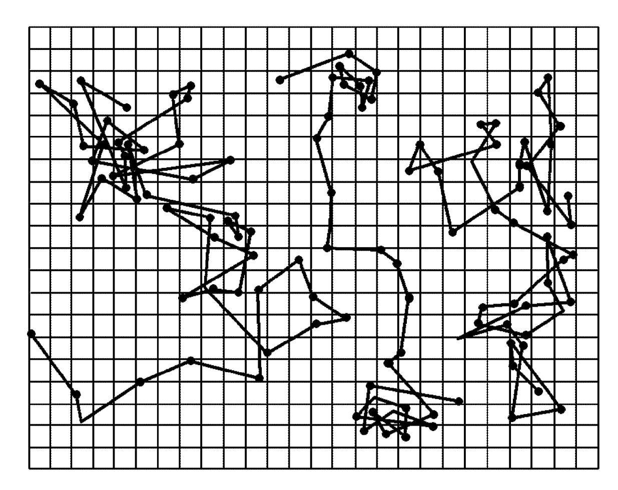


Рис. 46

частиц. Длина 16 клеток рисунка составляет 50 мкм, диаметр броуновской частицы равен 0,53 мкм. Конечно, приведенный рисунок дает только отдельный намек на причудливые изломы действительной траектории частицы. Если бы, например, нанести положения частицы через промежутки времени, в 100 раз более мелкие, то каждый прямолинейный отрезок на рисунке заменился бы соответствующей зигзагообразной ломаной, которая была бы стол же сложна, как и весь рисунок. Отсюда ясно, насколько безнадежно найти истинную скорость броуновской частицы по длине прямолинейного отрезка, проходимого ею за определенный, даже очень короткий, промежуток времени. На рисунке легко измерить проекции рассматриваемых перемещений броуновской частицы на какое-либо направление, например на горизонтальную ось координатной сетки. После этого можно вычислить значение среднего квадрата смещения $\langle x^2\rangle$ и по формуле (64.4)

найти постоянную Больцмана k и постоянную Авогадро $N_{\text{А}}$. Перрен получил для этих постоянных значения, согласующиеся в пределах ошибок измерений с другими методами.

§ 65. Вращательное броуновское движение

Вращательное броуновское движение в теоретическом отношении проще поступательного и легче поддается опытному исследованию. Опыт ставится следующим образом.

На очень тонкой кварцевой нити подвешивается маленькое зеркальце. Под действием ударов молекул окружающего газа зеркальце совершает беспорядочные крутильные колебания около положения равновесия. Это и *есть вращательное броуновское движение*. Для его наблюдения на зеркальце направляется световой луч. После отражения от зеркальца луч падает на шкалу. По положению светового зайчика на шкале можно определить угловое положение зеркальца. При повороте зеркальца на некоторый угол на такой же угол закручивается нить. Закрученная нить обладает потенциальной энергией $(1/2)f\varphi^2$, где f — модуль кручения нити, а φ — угол поворота зеркальца из положения равновесия. Если бы не было никаких других сил, то под действием закрученной нити зеркальце совершало бы гармонические крутильные колебания.

При гармонических колебаниях средние значения потенциальной и кинетической энергий равны $(1/2)kT$. Это приводит к формуле $f\langle\varphi^2\rangle = kT$, из которой следует

$$k = \frac{f}{T}\,\langle\varphi^2\rangle. \tag{65.1}$$

С помощью этой формулы можно вычислить постоянную Больцмана k. Справа стоят величины, которые можно измерить экспериментально. Величину $\langle\varphi^2\rangle$ можно найти, если отмечать положения светового зайчика на шкале через равные промежутки времени. По этим положениям определятся угловые координаты зеркальца, т. е. углы $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$, образуемые плоскостью зеркальца с некоторой фиксированной вертикальной плоскостью. При достаточно большом числе n угловая координата α_0 плоскости зеркальца в положении равновесия найдется как среднее арифметическое углов $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$. После этого найдутся угловые смещения зеркальца из положения равновесия: $\varphi_1 = \alpha_1 - \alpha_0, \ldots, \varphi_n = \alpha_n - \alpha_0$, а затем и

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \ldots + \varphi_n^2}{n}.$$

Для определения модуля кручения нити f поворачивают зеркальце из положения равновесия на угол, большой по сравнению с $\sqrt{\langle\varphi^2\rangle}$. В результате зеркальце начнет совершать правильные крутильные колебания, на которые накладывается броуновское дрожание. Измерив

период этих крутильных колебаний τ, найдем f по формуле

$$\tau = 2\pi \sqrt{I/f},$$

где I — момент инерции зеркальца (см. т. I, § 79). Последний не входит в формулу (65.1). Теоретически зеркальце можно взять сколь угодно большим, его масса, размеры и форма совсем не влияют на величину $\langle\varphi^2\rangle$. Масса зеркальца ограничена лишь прочностью нити, на которой оно подвешено. Кроме того, для справедливости теории необходимо, чтобы масса нити была пренебрежимо мала по сравнению с массой зеркальца. Опыт был поставлен Капплером в 1932 г. Приведем результаты одного из его опытов:

$$T = 287\ \text{К}, \quad f = 9{,}43 \cdot 10^{-16}\ \text{Н} \cdot \text{м} = 9{,}43 \cdot 10^{-9}\ \text{дин} \cdot \text{см},$$

$$\langle\varphi^2\rangle = 4{,}18 \cdot 10^{-6}.$$

Пользуясь ими, находим

$$k = \frac{f}{T}\langle\varphi^2\rangle = \frac{9{,}43 \cdot 10^{-16} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-6}}{287} = 1{,}37 \cdot 10^{-23}\ \text{Дж/К} = 1{,}37 \cdot 10^{-16}\ \text{эрг/К}.$$

Это дает для постоянной Авогадро $N_\text{А} = R/k = 6{,}05 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

§ 66. Классическая теория теплоемкости идеальных газов

1. *Классическая теория теплоемкости основана на предположении, что к атомно-молекулярным системам применимы законы классической ньютоновой механики.* В действительности применимость ньютоновой механики к атомно-молекулярным системам ограничена. По этой причине классическая теория не смогла дать полного удовлетворительного решения проблемы теплоемкости и была заменена более общей *квантовой теорией.* Однако во многих случаях классическая теория приводила к удивительно хорошему согласию с опытом. Причина этого в том, что классическая теория является приближенным предельным случаем квантовой и, следовательно, имеет определенную область применимости. В пределах этой области выводы классической теории практически не отличаются от выводов квантовой. Мы начинаем изложение с классической теории. Она проще квантовой. При таком порядке изложения отчетливее выявятся принципиальные затруднения классической физики, преодоление которых привело к замене классических представлений квантовыми.

Для классических систем справедлива теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. На основе этой теоремы можно построить классическую теорию теплоемкостей газов и твердых тел. Начнем с теплоемкости газов. В § 24 было показано,

что для идеальных газов

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \gamma \frac{R}{\gamma - 1}. \tag{66.1}$$

Отсюда видно, что постоянная адиабаты γ однозначно определяет обе молярные теплоемкости C_P и C_V идеального газа. Поэтому для сопоставления теории с опытом достаточно сравнивать между собой опытные и теоретические значения только постоянной адиабаты γ.

Внутренняя энергия газа состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и внутреннего движения молекул и атомов, а также из потенциальной энергии их взаимодействия. Для идеальных газов, когда молекулярные силы пренебрежимо малы, потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь.

2. Теплоемкость одноатомных газов. Будем рассматривать молекулы одноатомного газа как материальные точки. Они могут совершать только поступательные движения. Вся внутренняя энергия газа сводится к кинетической энергии поступательного движения атомов. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один атом, равна $(3/2)\Theta = (3/2)kT$. Для внутренней энергии одного моля газа получаем

$$U = N_{\text{А}} \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT, \tag{66.2}$$

где $N_{\text{А}}$ — постоянная Авогадро. Отсюда находим молярную теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R \approx 12{,}5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \approx 3 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)} \tag{66.3}$$

и при постоянном давлении:

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R \approx 20{,}8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \approx 5 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}. \tag{66.4}$$

Показатель адиабаты

$$\gamma = C_P/C_V = 5/3 = 1{,}67. \tag{66.5}$$

Для одноатомных газов экспериментальные значения γ приведены в табл. 3. Согласие с экспериментом очень хорошее.

Таблица 3

Газ	T, К	γ	Газ	T, К	γ
Hg	527	1,666	Ne	292	1,64
He	290	1,660	At	288	1,65
	93	1,673		98	1,69

3. Теплоемкость двухатомных газов. В качестве модели молекулы двухатомного газа принимают две материальные точки *1* и *2*, жестко связанные друг с другом (рис. 47). Такая модель напо-

минает гантель. Для определения ее положения в пространстве достаточно задать пять независимых координат. Действительно, положение первой материальной точки можно задать ее прямоугольными координатами x_1, y_1, z_1; положение второй — прямоугольными координатами x_2, y_2, z_2. Эти шесть величин, однако, не независимы, а связаны соотношением

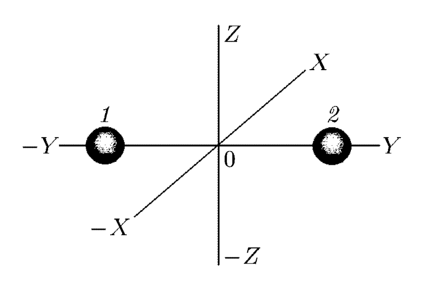


Рис. 47

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l_{12}^2 = \mathrm{const},$$

которое означает, что расстояние l_{12} между точками *1* и *2* остается неизменным. Получается, таким образом, пять независимых координат. Значит, наша модель двухатомной молекулы имеет пять степеней свободы.

В классической теории нет необходимости конкретизировать координаты, определяющие конфигурацию молекулы. Надо знать только среднюю кинетическую энергию всей молекулы. А для ее вычисления можно воспользоваться общими формулами (63.8) и (63.9). Они показывают, что средняя кинетическая энергия молекулы равна $(1/2)fkT$, где f — число степеней свободы молекулы (для двухатомной молекулы $f = 5$). Для целей квантовой теории теплоемкостей необходимо, однако, распределить полную кинетическую энергию молекулы по вполне определенным степеням свободы. Удобно в качестве обобщенных координат взять три прямоугольные координаты центра масс двухатомной молекулы и два угла, определяющие направление оси *12*. Кинетическая энергия молекулы слагается из кинетической энергии поступательного движения ее центра масс и кинетической энергии вращения вокруг него:

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{2}\,mv^2 + \frac{1}{2}\,I\omega^2.$$

Здесь I — момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через 0 перпендикулярно к прямой *12*. Разлагая v и ω на их компоненты, представим $\varepsilon_{\text{кин}}$ в виде суммы пяти членов:

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2}\,mv_x^2 + \frac{1}{2}\,mv_y^2 + \frac{1}{2}\,mv_z^2 + \frac{1}{2}\,I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}\,I_z\omega_z^2.$$

Эта формула дает разложение величины $E_{\text{кин}}$ на кинетические энергии, соответствующие трем поступательным и двум вращательным степеням свободы. На каждую из этих степеней свободы приходится в среднем кинетическая энергия $(1/2)kT$, и мы приходим к прежнему результату $\overline{\varepsilon}_{\text{кин}} = (5/2)kT$. Внутренняя энергия моля двухатомного газа по классической теории определяется выражением

$$U = N \cdot \frac{5}{2}\,kT = \frac{5}{2}\,Rt. \tag{66.6}$$

Отсюда находим

$$C_V = \frac{dU}{dt} = \frac{5}{7}\,R \approx 20{,}8\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \approx 5\ \text{кал/(моль}\cdot\text{К)}, \qquad (66.7)$$

$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2}\,R \approx 29{,}1\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \approx 7\ \text{кал/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (66.8)$$

$$\gamma = C_P/C_V = 7/5 = 1{,}4. \qquad (66.9)$$

В табл. 4 приведены экспериментальные значения γ для некоторых двухатомных газов.

Таблица 4

Газ	T, К	γ	Газ	T, К	γ
H_2	280	1,407		293	1,398
N_2, 293	1,398		O_2	197	1,411
92	1,419			92	1,404

4. Теплоемкость многоатомных газов. Если молекулу рассматривать как твердое тело, то такая модель будет обладать шестью степенями свободы: тремя поступательными и тремя вращательными. Ее средняя кинетическая энергия равна $6 \cdot (1/2)kT = 3kT$. Поэтому для многоатомных газов $U = N \cdot 3kT = 3RT$,

$$C_V = 3R \approx 24{,}9\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \approx 6\ \text{кал/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_P = 4R \approx 33{,}3\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \approx 8\ \text{кал/(моль}\cdot\text{К)}, \qquad (66.10)$$

$$\gamma = C_P/C_V = 4/3 = 1{,}33.$$

Опыт дает при температуре 292 К для CH_4 $\gamma = 1{,}320$, для SO_2 $\gamma = 1{,}260$.

Допустим теперь, что молекула имеет f степеней свободы и вся энергия ее — кинетическая. Тогда

$$U = \frac{f}{2}\,kTN = \frac{f}{2}\,RT,$$

$$C_V = \frac{f}{2}\,R, \quad C_P = \frac{f+2}{2}\,R, \qquad (66.11)$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f}.$$

Кинетическая энергия поступательного движения всех молекул

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = N \cdot \frac{3}{2}\,kT = \frac{3}{f}\,U.$$

Поэтому

$$PV = \frac{2}{3}\,\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{f}\,U = RT. \qquad (66.12)$$

ЗАДАЧА

Вычислить по классической теории удельные теплоемкости c_v и c_P смеси идеальных газов, состоящей из ν_1 молей одноатомного, ν_2 молей двухатомного и ν_3 молей многоатомных газов. Молекулярные массы газов равны соответственно M_1, M_2, M_3.

Ответ.

$$c_v = \frac{3\nu_1 + 5\nu_2 + 6\nu_3}{2(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3)} R, \quad c_P = \frac{5\nu_1 + 7\nu_2 + 8\nu_3}{2(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3)} R.$$

§ 67. Адиабатическое нагревание и охлаждение газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории

1. Применим полученные результаты к адиабатическому сжатию и расширению идеального газа. Это явление было уже рассмотрено с точки зрения формальной термодинамики (см. § 21), и было показано, что при адиабатическом сжатии газ нагревается, а при адиабатическом расширении — охлаждается. Раскрытие физического механизма этого, как и всякого другого, явления находится вне компетенции формальной термодинамики. Это дело молекулярно-кинетической теории. Чтобы разобраться в механизме явления, допустим, что адиабатическое сжатие или расширение осуществляется перемещением поршня в цилиндре, в котором заключен газ. Если бы поршень оставался неподвижным, то молекулы газа отражались бы от него в среднем с такими же по величине скоростями, какими они обладали до отражения. Для движущегося поршня этого уже не будет. Молекулы, отраженные от движущегося поршня, будут сохранять величину средней скорости только в системе отсчета, в которой поршень покоится. Средние скорости молекул относительно неподвижных стенок цилиндра изменятся. Если поршень вдвигается в цилиндр, то при отражении от него средние скорости молекул увеличиваются — газ нагревается. Если же поршень выдвигается из цилиндра, то они уменьшаются — газ охлаждается. Явление аналогично изменению скорости идеально упругого мяча при отражении от движущейся стенки. Если стенка и мяч движутся навстречу друг другу, то при отражении скорость мяча увеличивается; если же они движутся в одну сторону, то скорость мяча при отражении уменьшается. Так просто и наглядно молекулярно-кинетическая теория объясняет нагревание и охлаждение газа при адиабатическом сжатии и расширении.

2. Нетрудно облечь эти качественные рассуждения в количественную форму и таким путем получить уравнение адиабаты Пуассона. Если поршень вдвигается или выдвигается очень быстро, то термодинамическое равновесие газа уменьшается. При ударе о поршень заметно меняется кинетическая энергия только поступательного движения молекулы; вращательная энергия и энергия внутримолекулярных или внутриатомных движений в среднем остается без изменения. Поэтому при быстром движении поршня в газе возникает макроскопическое

движение — при вдвигании поршня на долю поступательной степени свободы будет приходиться в среднем бо́льшая кинетическая энергия, чем на долю вращательной или колебательной степени свободы, а при выдвигании — меньшая. Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы нарушается. Если остановить поршень, то в результате столкновений между молекулами начнется процесс приближения газа к состоянию термодинамического равновесия. При этом происходит перераспределение кинетической энергии между различными степенями свободы, пока не будет достигнуто равномерное распределение. Однако когда поршень движется медленно (в пределе бесконечно медленно), этот процесс перераспределения можно считать закончившимся в каждый момент времени. Иными словами, в любой момент времени состояние газа может считаться равновесным, а происходящий с ним процесс — квазистатическим.

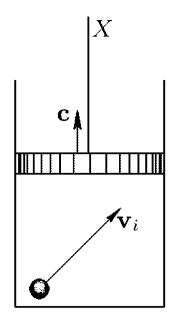


Рис. 48

3. Итак, допустим, что поршень движется бесконечно медленно со скоростью $\mathbf{c}$ (рис. 48). Для простоты будем считать поршень идеально гладким, а отражение молекул от него — зеркальным. Пусть молекула подлетает к поршню со скоростью $\mathbf{v}_i$. Относительно поршня ее скорость будет $\mathbf{v}_{i\,\text{отн}} = \mathbf{v}_i - \mathbf{c}$. Нормальная составляющая относительной скорости $(v_{i\,\text{отн}})_x = v_{ix} - c$. Обозначим через $\mathbf{v}'_{i\,\text{отн}}$ скорость i-й молекулы относительно поршня после отражения. Касательная составляющая относительной скорости в результате отражения не изменится, а нормальная изменит знак, так что

$$(v'_{i\,\text{отн}})_x = -(v_{i\,\text{отн}})_x = -v_{ix} + c.$$

Обозначим далее через $\mathbf{v}'_i$ скорость молекулы относительно неподвижных стенок цилиндра после отражения. Ее нормальная составляющая $v'_{ix} = (v'_{i\,\text{отн}})_x + c = -v_{ix} + 2c$, а касательная составляющая такая же, что и у скорости $\mathbf{v}_i$. В результате отражения от поршня кинетическая энергия молекулы получит приращение

$$\frac{1}{2}\, m(-v_{ix} + 2c)^2 - \frac{1}{2}\, mv_{ix}^2 = -2mcv_{ix} + 2mc^2.$$

Слагаемым $2mc^2$ можно пренебречь как величиной второго порядка малости по c. Обозначим через n_i число молекул в единице объема, скорости которых равны или, лучше, приблизительно равны $\mathbf{v}_i$. Число ударов таких молекул о поршень за время dt равно $z_i = Sn_i(v_{ix} - c)\,dt$, где S — площадь поршня. Здесь также можно пренебречь скоростью c как величиной, бесконечно малой по сравнению с v_{ix}, т. е. положить $z_i = Sn_iv_{ix}\,dt$. В результате кинетическая энергия молекул рассматриваемой группы за время dt получит приращение

$$-2mcv_{ix}z_i = -2mn_iv_{ix}^2Sc\,dt = -2mn_iv_{ix}^2\,dV,$$

где $dV = Sc\,dt$ — приращение объема газа за то же время. Приращение кинетической энергии всего газа

$$dE_{\text{кин}} = dU = -dV \sum_{v_{ix}>0} 2mn_i v_{ix}^2.$$

Здесь суммирование ведется только по тем группам молекул, которые движутся по направлению к поршню. Если же суммировать по всем группам молекул, движущимся как к поршню, так и от него, то сумму надо разделить пополам. При таком понимании суммирования

$$dU = -dV \sum mn_i v_{ix}^2.$$

В § 59 было показано, что входящая сюда сумма равна давлению газа P. Поэтому

$$dU + P\,dV = 0.$$

Подставив сюда значение U из формулы (66.12), получим

$$\left(\frac{f}{2} + 1\right) P\,dV + \frac{f}{2}\,V\,dP = 0,$$

или на основании последнего из соотношений (66.11)

$$\gamma P\,V + V\,P = 0.$$

Это — *дифференциальное уравнение* адиабаты, полученное в § 21 чисто термодинамически. Так как по классической теории теплоемкости γ — величина постоянная, то интегрированием этого уравнения получается уравнение Пуассона

$$PV^{\gamma} = \text{const}.$$

4. При бесконечно медленном движении поршня каждое отражение молекулы сопровождается бесконечно малым изменением ее скорости. Возникает вопрос, каким образом в этих условиях может получиться конечное изменение температуры газа. На этот вопрос легко ответить. Дело в том, что чем медленнее движется поршень, тем больше требуется времени, чтобы объем газа изменился на заданную величину. За это время произойдет бóльшее число ударов молекул о поршень, чем при более быстром движении. При каждом отражении изменение энергии молекулы тем меньше, чем медленнее движется поршень. Однако произведение числа ударов на среднее изменение энергии молекулы при одном отражении от скорости движения поршня не зависит (если только процесс может считаться квазистатическим). Оно определяется только величинами начального и конечного объемов газа. Поэтому приращение кинетической энергии теплового движения газа определяется только приращением его объема и совершенно не зависит от того, быстро или медленно двигался поршень (при условии, что процесс — квазистатический).

5. Термин «адиабатический» применяется в физике в двух смыслах. В термодинамике адиабатическим называют процесс, происходящий без подвода и отвода тепла. Он может быть как равновесным, так и неравновесным. *В механике под адиабатическим воздействием на систему понимают такое воздействие, при котором ее внешние*

параметры меняются бесконечно медленно. Рассмотрим, например, математический маятник — шарик, подвешенный на нерастяжимой нити, перекинутой через гвоздь. Внешними параметрами такой системы являются длина нити l и ускорение свободного падения g. Потянув рукой за свободный конец нити, можно менять l. Можно также менять значение g, перемещая маятник вверх или вниз. Если эти изменения производятся достаточно медленно, то воздействия на маятник будут адиабатическими. *Функции динамических переменных систем, остающиеся постоянными при адиабатических воздействиях на нее, называются адиабатическими инвариантами* (см. т. I, § 43). В этом смысле величина PV^γ является адиабатическим инвариантом теплоизолированной системы, состоящей из идеального газа. Если газ в цилиндре теплоизолирован, но поршень движется быстро, то величина PV^γ в ходе процесса, вообще говоря, не будет оставаться постоянной. Более того, поскольку при быстрых движениях поршня процесс будет неравновесным, газу в целом нельзя будет приписать какое-либо определенное давление P. Если остановить поршень и подождать, чтобы газ пришел в состояние равновесия, то даже в этом случае PV^γ, вообще говоря, изменится. Допустим, например, что поршень выдвигается со скоростью, в несколько раз прерывающей среднюю скорость теплового движения молекул. Тогда подавляющая доля молекул не сможет «догнать» поршень и отразиться от него. Процесс будет происходить так же, как расширение газа в пустоту. При этом сохраниться постоянной внутренняя энергия газа, а с ней и произведение PV. Величина же PV^γ изменится.

6. Из приведенного рассуждения ясно, что *при одном и том же увеличении объема понижение температуры газа будет наибольшим, когда расширение производится квазистатически*. С формально термодинамической точки зрения понижение температуры газа объясняется работой, которую он вынужден совершать при расширении. В технике квазистатическое адиабатическое расширение газа с производством внешней работы используется для получения низких температур (см. § 105). В отношении этого способа необходимо заметить, что по мере понижения температуры газа его давление уменьшается и может оказаться недостаточным для преодоления внешних сил. Казалось бы, что дальнейшее понижение температуры указанным методом становится невозможным. Это неверно. Для преодоления внешних сил вовсе не обязательно использовать давление самого газа. Важно только заставить газ расширяться, приведя в движение одну из стенок сосуда (поршень), в котором он заключен. А для этого можно воспользоваться каким-либо двигателем. При отражении от движущейся стенки, как ясно из молекулярно-кинетического рассмотрения, приведенного выше, газ будет продолжать охлаждаться. И это охлаждение в принципе может продолжаться до тех пор, пока газ не перейдет в жидкое состояние. Конечно, и в этом случае охлаждение происходит за счет работы, производимой газом. Но это есть *вынужденная работа*, возможная только потому, что двигатель приводит в движение

поршень, от которого отражаются молекулы газа. В отсутствие двигателя разреженный газ не смог бы произвести работу, так как его давление недостаточно для преодоления внешнего давления и различного рода вредных сопротивлений.

ЗАДАЧА

Оценить порядок величины максимальной скорости, с которой артиллерийский снаряд может вылететь из ствола орудия. Какие требования надо предъявлять к пороху, чтобы эта скорость была возможно большей?

Решение. Когда снаряд движется в стволе орудия со скоростью, превышающей скорость теплового движения молекул пороховых газов, последние почти перестают оказывать давление на дно снаряда и ускорять его. Отсюда следует, что максимально достижимая скорость снаряда при вылете из ствола орудия будет порядка средней скорости теплового движения молекул пороховых газов. Она тем больше, чем выше температура пороховых газов и чем меньше их молекулярная масса.

§ 68. Классическая теория теплоемкости твердых тел (кристаллов)

1. Простейшей моделью кристалла является правильно построенная кристаллическая решетка, в узлах которой помещаются атомы, принимаемые за материальные точки. Атомы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Если колебания малы, то они будут гармоническими. Энергия каждого атома слагается из кинетической и потенциальной. На каждую степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия $(1/2)kT$. Как было показано в § 63, при гармонических колебаниях на одну степень свободы приходится в среднем такая же потенциальная энергия, т. е. $(1/2)kT$. Таким образом, среднее значение полной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы, равно

$$\overline{\varepsilon}_{\text{кол}} = \overline{\varepsilon}_{\text{кин}} + \overline{\varepsilon}_{\text{пот}} = kT. \tag{68.1}$$

Теперь легко рассчитать теплоемкость кристаллической решетки. Для простоты будем считать, что все атомы одинаковы. Каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы, а потому на него приходится средняя энергия $3kT$. Умножив эту величину на постоянную Авогадро $N_{\text{А}}$, найдем внутреннюю энергию моля твердого тела $U = N \cdot 3kN_{\text{А}} = 3RT$. Отсюда для молярной теплоемкости твердого тела получаем

$$C_V = dU/dt = 3R \approx 24{,}9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \approx 6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}. \tag{68.2}$$

Еще в 1819 г. Дюлонг (1785–1838) и Пти (1791–1820) установили эмпирическое правило, согласно которому *произведение удельной теплоемкости химического элемента в твердом состоянии на его атомную массу приблизительно одинаково для всех элементов и составляет около* 6 кал/(моль · К). Мы видим, что правило Дюлонга и Пти находит простое объяснение в классической теории теплоемкостей. Вывод

показывает, что в правиле Дюлонга и Пти речь идет о молярной теплоемкости при постоянном объеме. В табл. 5 приведены молярные

Таблица 5

Элемент	C_V, кал/(моль · К)	Элемент	C_V, кал/(моль · К)
C	1,44	Pt	6,11
B	2,44	Au	5,99
Al	5,51	Pb	5,94
Ca	5,60	U	6,47
Al	6,11		

теплоемкости некоторых элементов в твердом состоянии в температурном интервале от 15 до 100 °C.

2. Пусть теперь твердое тело является химическим соединением, например NaCl. Его кристаллическая решетка построена из атомов различных типов. Очевидно, молекулярная масса химического соединения равна сумме атомных масс всех атомов, из которых состоит молекула этого соединения. Для применимости теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы не имеет значения, одинаковы или различны атомы. Каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы, и на него в среднем приходится энергия $3kT$. Если в молекуле n атомов, то на молекулу придется в среднем энергия $3nkT$. Молярная теплоемкость будет $3nkN = 3nR$, т. е. она в n раз больше, чем у того же вещества, если бы его молекулы были отдноатомны. Иными словами, *молярная теплоемкость твердого соединения равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит.* Это правило было найдено эмпирически и называется законом Джоуля и Коппа. Джоуль высказал его в 1844 г. Но только в 1864 г. закон был окончательно сформулирован Коппом и подтвержден множеством фактов, полученных самим Коппом. Заметим, что закон Джоуля–Коппа в приведенной выше формулировке: «Молярная теплоемкость твердого соединения приблизительно равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит» — обладает большей общностью, чем правило Дюлонга и Пти. Правило Дюлонга и Пти может нарушаться, т. е. молярные теплоемкости химических элементов, входящих в соединение, могут отличаться друг от друга, но тем не менее закон Джоуля и Коппа может оставаться справедливым. Именно это и было установлено Коппом.

§ 69. Недостаточность классической теории теплоемкостей. Понятие о квантовой теории (качественное рассмотрение)

1. Сравнение классической теории теплоемкости с опытом показывает, что она в основном правильно описывает определенный круг явлений. Однако многие явления она не объясняет. Ряд опытных фактов находится в резком противоречии с этой теорией.

Прежде всего, *классическая теория не дает объяснения зависимости теплоемкости тел от температуры.* В табл. 6 приведены для

Таблица 6

T, K	C_V, кал/(моль · K)	T, K	C_V, кал/(моль · K)
35	2,98	1200	5,49
100	3,10	1600	5,76
290	4,90	1800	5,92
600	5,08	2000	6,06
800	5,22	2500	6,40
1000	5,36		

примера молярные теплоемкости газообразного водорода при различных температурах.

Можно было бы попытаться объяснить зависимость теплоемкости от температуры негармоничностью колебательных степеней свободы при больших амплитудах колебаний. Например, в случае молекулы водорода взаимодействие атомов приводит к их колебаниям вдоль оси YY (см. рис. 47). Для негармонических колебаний средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, уже не равна соответствующей средней потенциальной энергии. Соотношение между ними зависит от амплитуды колебаний, т. е. в конце концов от температуры газа. При высоких температурах учет колебаний улучшает дело, поскольку теплоемкость, связанная с колебательной степенью свободы, меняется с изменением температуры. Однако эти соображения теряют силу при низких температурах, где расхождения классической теории с опытом проявляются особенно резко. При низких температурах, согласно представлениям классической теории, амплитуды колебаний малы, а потому сами колебания могут считаться гармоническими. В этом случае для теплоемкости C_V по классической теории мы получили бы 7 кал/(моль · K) вместо экспериментального значения 3 кал/(моль · K). Опыт показывает, что ниже 100 K водород начинает вести себя как одноатомный газ. К этому следует добавить экспериментально установленный факт, что при приближении к абсолютному нулю теплоемкости C_V и C_P всех тел стремятся к нулю.

2. Классическая теория непоследовательна. По теореме о равномерном распределении кинетической энергии все степени свободы равноправны. Поэтому требуется лишь подсчитать *полное число* степеней свободы, совсем не обращая внимания на их природу. Между тем классическая теория по каким-то непонятным причинам учитывает одни и отбрасывает другие степени свободы. Так, атом одноатомного газа классическая теория рассматривает как материальную точку с тремя степенями свободы и этим достигает известного согласия с опытом. Но атом — не точка. Если принять его за твердое тело, то получится шесть степеней свободы — три поступательные и три вращательные. Теоретическая теплоемкость C_V одноатомного газа возрастает до 6 кал/(моль · K). Атом не является также твердым телом,

а имеет внутреннюю структуру. Число степеней свободы его больше шести. Поэтому при последовательном рассмотрении теплоемкость C_V одноатомного газа по классической теории должна была бы быть много больше 6 кал/(моль · К), а это противоречит фактам.

Возьмем, далее, двухатомную молекулу. Классическая теория учитывает вращения ее вокруг осей XX и ZZ (см. рис. 47), но не принимает во внимание вращение вокруг оси YY. Последнее в классической теории исключается на том основании, что не имеет смысла говорить о вращении материальных точек *1* и *2* вокруг соединяющей прямой *12*. Но такая аргументация формальна и неубедительна, так как атомы не являются материальными точками. Если атомы *1* и *2* рассматривать как твердые тела, то каждый из них будет иметь 6, а вся молекула — 12 степеней свободы. Им соответствует в среднем кинетическая энергия $6kT$. К этой энергии следует прибавить еще среднюю потенциальную энергию колеблющихся атомов вдоль прямой *12*, которая равна $(1/2)kT$. Всего мы получаем, следовательно, $(13/2)kT$, а потому теплоемкость C_V для такой модели двухатомного газа должна быть равна 13 кал/(моль · К). При учете внутренней структуры атомов это значение еще больше возрастает.

3. Определенное согласие с опытом достигается в классической теории благодаря использованию механических моделей с наложенными связями, ограничивающими свободу движения. Идея связей заимствована из теоретической механики. Так она служит искусственным приемом для решения различных задач о равновесии и движении идеализированных макроскопических механических систем. В действительности в макроскопических телах никаких связей не существует. Тем более их не существует в атомных системах. Двухатомная молекула, например, часто рассматривается как неизменяемая система двух материальных точек, скрепленных жестким невесомым стержнем. На самом деле это, конечно, не так — никаких жестких стержней, скрепляющих атомы в молекулах, нет. Речь идет об идеализированной модели атомной системы. Для макроскопических систем физика в состоянии раскрыть физическую природу связей и установить, когда можно пользоваться такой идеализацией. Но классическая физика не может ответить на вопрос, почему в определенной области явлений атомные системы приближенно ведут себя как макроскопические модели с наложенными связями.

4. Рассмотрим, наконец, теплоемкость металлов. Металл состоит из положительно заряженных ионов, совершающих тепловые колебания вокруг узлов кристаллической решетки. Между ними движутся так называемые свободные электроны, т. е. электроны, сравнительно слабо связанные с ионами решетки. Они ведут себя подобно электронному газу. Наличием свободных электронов объясняется высокая электрическая проводимость металлов. По значению электрической проводимости можно оценить концентрацию свободных электронов. Она оказалась того же порядка, что и концентрация ионов, образующих

кристаллическую решетку. Классическая теория теплоемкости отвлекается от наличия электронного газа. Она учитывает тепловые колебания одних только ионов и благодаря этому приходит к правильному значению для теплоемкости $C_V = 6$ кал/(моль · K) (правило Дюлонга и Пти). Между тем следовало бы учесть также вклад в теплоемкость, вносимый электронами. Если электроны принять за материальные точки, то на каждый свободный электрон будет приходиться средняя кинетическая энергия $(3/2)kT$. Поэтому по классической теории теплоемкость электронного газа должна была бы быть сравнимой с теплоемкостью решетки. Опыт показывает, что свободные электроны практически не вносят никакого вклада в теплоемкость металлов.

5. Таким образом, опытные факты приводят к заключению, что всегда явления протекают так, что *эффективный вклад в теплоемкость вносят не все, а только некоторые степени свободы.* При понижении температуры некоторые степени свободы становятся малоэффективными и, наконец, совсем выпадают из игры. Про такие степени свободы говорят, что они «заморожены». Наоборот, при повышении температуры начинают проявляться все новые и новые степени свободы, которые ранее были либо малоэффективны, либо совсем заморожены. Это значит, что классический закон равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы не справедлив и требует уточнения. Парадоксально, что успехи самой классической теории связаны с тем, что она в применении к конкретным системам фактически отказывалась от этого закона. Она исключала некоторые степени свободы путем наложения на систему идеально жестких связей. Фактически это эквивалентно тому, что такие степени свободы считаются замороженными.

6. Трудности такого рода были преодолены после того, как теория теплоемкости была построена на *квантовой основе.* Не вдаваясь в детали, ограничимся здесь немногими качественными указаниями. В § 58 уже говорилось, что внутренняя энергия атомных систем может принимать лишь *дискретные значения.* Приведем в качестве примера гармонический осциллятор, т. е. частицу, которая по классическим представлениям может совершать гармонические колебания под действием квазиупругой силы — силы, пропорциональной отклонению частицы от положения равновесия. Двухатомная молекула, когда речь идет о малых колебаниях ее атомов относительно друг друга, может рассматриваться как гармонический осциллятор. Как доказывается в квантовой механике, возможные значения колебательной энергии такой системы представляются формулой

$$\varepsilon_n = (n + 1/2)\, h\nu, \tag{69.1}$$

где ν — частота осциллятора, n — целое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, \ldots$, h — универсальная постоянная, называемая

постоянной Планка. По современным данным

$$h = (6{,}626176 \pm 0{,}000036) \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с} = \\ = (6{,}626176 \pm 0{,}000036) \cdot 10^{-27}\ \text{эрг} \cdot \text{с}.$$

Таким образом, энергетический спектр гармонического осциллятора состоит из бесконечного множества равноотстоящих уровней. Расстояние между соседними уровнями равно $h\nu$. Самому низкому уровню соответствует энергия $\varepsilon_0 = (1/2)h\nu$. Она называется *нулевой энергией*. Наличие нулевой энергии означает, что даже в состоянии с наименьшей энергией колебания осциллятора не прекращаются. Такие колебания называются *нулевыми*. Воздействуя на осциллятор, его можно возбудить, т. е. перевести на один из возможных более высоких уровней энергии. Ближайшим является энергетический уровень с $n = 1$ и энергией $\varepsilon_1 = (3/2)h\nu$.

7. Допустим теперь, что газ состоит из гармонических осцилляторов, например двухатомных молекул. Предположим, что температура газа настолько низка, что $kT \leqslant h\nu$. Средняя энергия теплового движения молекулы порядка kT. Такой энергии недостаточно, чтобы возбудить осциллятор, т. е. перевести его с нулевого уровня на ближайший — первый — энергетический уровень. Возбуждение может происходить только при столкновениях с молекулами, энергия которых значительно больше средней. Однако таких молекул относительно мало, так что практически все осцилляторы останутся на нижнем энергетическом уровне. Эта картина сохранится при дальнейшем повышении температуры газа, пока соблюдается условие $kT \leqslant h\nu$. При выполнении этого условия колебательная энергия осцилляторов практически не зависит от температуры и по этой причине не влияет на теплоемкость газа. Вот почему при условии $kT \ll h\nu$ в теории теплоемкости двухатомных газов можно не учитывать колебания атомов *1* и *2* (см. рис. 47) вдоль соединяющей их прямой. Отличие квантовой от формальной классической теории состоит здесь в том, что согласно квантовой теории должны происходить нулевые колебания, тогда как формальная классическая теория совсем исключает их, считая молекулы абсолютно жесткими. Однако это различие не может сказаться на величине теплоемкости, так как *энергия нулевых колебаний не зависит от температуры*. Моделью жесткой двухатомной молекулы в теории теплоемкости можно пользоваться лишь при соблюдении условия $kT \leqslant h\nu$. Если это условие не соблюдается, то классическая модель становится неприменимой. При повышении температуры, когда величина kT становится сравнимой с $h\nu$, начинает возбуждаться первый, а затем и более высокие колебательные уровни двухатомной молекулы. Температура

$$T_v = \frac{h\nu}{k} \tag{69.2}$$

называется *характеристической температурой*. При $T \gtrsim T_v$ колебания существенно влияют на теплоемкость двухатомного газа. При

$T \ll T_v$ происходят только нулевые колебания, не сказывающиеся на теплоемкости. Для водорода $T_v \sim 6000$ K.

8. Совершенно аналогично влияет на теплоемкость газов и вращение молекул. Энергия вращения также квантуется. Ее возможные значения по квантовой механике определяются формулой

$$\varepsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\, l(l+1), \tag{69.3}$$

где I — момент инерции молекулы, а l — целое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, \ldots$ Расстояния между уровнями энергии не постоянны, а возрастают в арифметической прогрессии. В состоянии с наименьшей энергией $l = 0$ вращения не возбуждены. В состоянии с $l = 1$ энергия вращения

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 I}. \tag{69.4}$$

Если $kT \ll \varepsilon_1$, то средней тепловой энергии молекул недостаточно для возбуждения вращений. В этом случае при вычислении теплоемкости вращения можно не учитывать. В противоположном случае, когда $kT \gg \varepsilon_1$, возбуждается много вращательных уровней. Тогда дискретность энергетических уровней слабо сказывается на теплоемкости. Для вращений становится приближенно применимой классическая теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Характеристическая температура для вращения молекул определяется формулой

$$T_r = \frac{\varepsilon_1}{k} = \frac{h^2}{4\pi^2 I k}. \tag{69.5}$$

При $T \gg T_r$ справедлива классическая теория, при $T \ll T_r$ вращения не возбуждены и не оказывают влияния на теплоемкость. Для водорода при вращении молекул вокруг осей XX и ZZ (см. рис. 47) характеристическая температура $T_r \sim 175$ K. Вращения вокруг оси XX не возбуждены из-за малости соответствующего момента инерции. По той же причине не возбуждены вращения атомов одноатомных газов.

9. Изложенные соображения применимы не только к колебаниям гармонических осцилляторов и вращениям жестких молекул, но и к любым квантовым системам. Они показывают, что *дискретность энергетических уровней несовместима с классической теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы*. Только тогда, когда средняя энергия теплового движения kT велика по сравнению с разностями между высшими энергетическими уровнями и наинизшими из них, возбуждается много энергетических уровней. При таком условии дискретность уровней становится малосущественной и атомная система ведет себя как классическая, в которой энергия меняется непрерывно. Отсюда следует, что *чем выше температура, тем лучше оправдывается классическая теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

10. Мы не рассматриваем здесь квантовую теорию теплоемкости с количественной стороны. Об этом будет идти речь в гл. VI, § 85 и более подробно в т. V, § 54. Однако уже качественное рассмотрение показывает, что одного представления о дискретности энергетических уровней достаточно, чтобы выяснить, в каких случаях можно и в каких случаях нельзя пользоваться классической теорией теплоемкости и ее грубыми механическими моделями. В качестве первого примера оценим молярную теплоемкость кислорода, нагретого до температуры 1000 эВ и выше. При комнатной температуре все атомы находятся в основном — низшем — состоянии, электронные уровни не возбуждены. Не возбуждены также колебания атомов в молекуле — молекула кислорода ведет себя как жесткая двухатомная молекула. При нагревании молекулы кислорода сначала диссоциируют, т. е. распадаются на два атома. Затем начинается процесс ионизации, т. е. отрыв электронов от атомов. Сначала оторвутся внешние электроны, наименее прочно связанные с атомными ядрами. При дальнейшем нагревании начнется отрыв и внутренних электронов. Для отрыва последнего электрона требуется энергия порядка 870 эВ. При температурах 1000 эВ и выше практически все электроны окажутся оторванными от атомных ядер. Вещество перейдет в состояние полностью ионизованной плазмы, состоящей из электронов и «голых» атомных ядер. Из каждого атома образуется 9 частиц: ядро и 8 электронов; из каждой молекулы — 18 частиц: два ядра и 16 электронов. Если пренебречь потенциальной энергией взаимодействия частиц, то вся внутренняя энергия сведется к кинетической энергии теплового движения электронов и атомных ядер. Средняя энергия одной частицы $(3/2)kT$, средняя энергия частиц, образовавшихся из молекулы, $18 \cdot (3/2)kT = 27kT$, внутренняя энергия одного моля $U = 27NkT = 27RT$, а молярная теплоемкость $C_V = 27R \approx 54$ кал/(моль · К).

11. В качестве второго примера возьмем вращательное броуновское движение, рассмотренное в § 65. Выясним, применима ли к такому движению классическая теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Зеркальце можно рассматривать как гармонический осциллятор с собственной частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{I}}.$$

Если взять $I \sim 0{,}01$ г · см^2, то получится $\nu \sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$, $h\nu \sim \sim 10^{-31}$ эрг, тогда как средняя энергия теплового движения $kT \sim \sim 4 \cdot 10^{-14}$ эрг. Таким образом, $h\nu/kT \sim 2{,}5 \cdot 10^{-18}$, т. е. с громадным запасом $kT \gg h\nu$. Применимость теоремы о равномерном распределении энергии здесь не вызывает сомнений.

Глава VI
СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 70. Элементарные сведения из теории вероятностей

1. С молекулярной точки зрения физические величины, встречающиеся в термодинамике, как и в любом другом отделе макроскопической физики, имеют смысл *средних значений*, которые принимают при определенных условиях какие-то функции микросостояния системы (см. § 9). Про величины такого рода говорят, что они имеют *статистический характер* или являются *статистическими*. Примеры таких величин (давление, плотность, температура, средний квадрат смещения частицы при броуновском движении и пр.) и способы их вычисления приведены в предыдущей главе. То обстоятельство, что эти величины подчиняются определенным закономерностям, не свойственным отдельным атомам и молекулам, связано с колоссальным количеством таких частиц в макроскопических телах. Такие закономерности, равно как и любые закономерности, обусловленные массовостью участвующих в их возникновении ингредиентов называются *статистическими* или *вероятностными закономерностями*.

Допустим, например, что бросается монета. Что выпадет в результате бросания — герб или решка — это предсказать невозможно. Хотя движение монеты и строго подчиняется законам механики, но на это движение, а также на начальные условия влияет множество случайных и неконтролируемых факторов, которые делают результат бросания непредсказуемым. Однако если бросаний произведено очень много, то числа выпавших гербов и решек окажутся почти равными. И это равенство будет выполняться тем точнее, чем больше произведено бросаний. В приведенном примере и проявляется статистическая закономерность. На том же примере видно, что предсказания, которые делаются на основе статистических законов, не являются абсолютно достоверными, а носят характер прогнозов, которые могут и не оправдываться. Почти все законы макроскопической физики — статистические. Однако колоссальность количества молекул и атомов в макроскопических телах превращает статистические законы физики и основанные на них предсказания в практически абсолютно достоверные.

Классическая физика считала, что за статистическими или вероятностными законами, управляющими поведением макроскопических систем, стоят точные *динамические законы*, которым подчиняются отдельные атомы, молекулы и составляющие их частицы. Квантовая физика идет дальше. Она утверждает, что и элементарные законы

микромира являются также законами статистическими. С ее точки зрения не существует строго динамических законов — все законы статистические. Однако здесь нет необходимости вдаваться в обсуждение этих вопросов. Для наших целей пока достаточна классическая точка зрения.

С чисто математической точки зрения, отвлекающейся от конкретного смысла рассматриваемых величин, статистические закономерности изучаются *теорией вероятностей*. Ниже приводятся самые элементарные сведения из теории вероятностей, необходимые для дальнейшего изложения.

2. Современная математическая теория вероятностей строится как абстрактная аксиоматическая наука. Под вероятностями понимают некоторые числа, подчиняющиеся определенной системе аксиом, из которых формально логически выводится все остальное. Вопрос о конкретном смысле вероятностей в абстрактной теории не ставится. Он решается отдельно в конкретных случаях, когда от теории переходят к ее приложениям. В физике, как и во всех прикладных вопросах, более предпочтителен другой подход к теории вероятностей, в котором вероятность органически связана с ее конкретной интерпретацией. Такой подход характерен для всей теории вероятностей, какой она существовала примерно до 20-х годов прошлого столетия. Этот подход встретил серьезные и обоснованные возражения со стороны математиков. Однако при первоначальном знакомстве с элементами теории вероятностей всякий иной подход нецелесообразен.

3. *Событиями или случаями в теории вероятностей называют всякие явления, относительно которых имеет смысл ставить вопрос, могут они происходить или нет.* Опыт или совокупность условий, в результате которых появляется то или иное событие, в теории вероятностей называется *испытанием*.

Если при данных условиях событие обязательно произойдет, то оно называется *достоверным*. Если же оно произойти не может, то его называют *невозможным*. Допустим, например, что мы чертим треугольник на бумаге. Событие, состоящее в том, что при этом получится треугольник, у которого каждая сторона короче суммы двух других сторон, есть достоверное событие. Появление треугольника, у которого одна из сторон длиннее суммы двух других, есть также событие, хотя и невозможное.

Событие называется случайным, если в результате испытания оно может как произойти, так и не произойти. Например, при игре в орлянку может выпасть либо герб, либо решка. Это — случайные события. Положим в урну несколько занумерованных, в остальном совершенно одинаковых шаров и тщательно перемешаем их. Если наугад вынуть один шар, то появление шара с определенным номером будет также случайным событием.

4. *Суммой двух событий A и B называется событие, состоящее в появлении либо события A, либо события B (без указания, какого именно).* Так, если в урне лежат красный, зеленый и белый шары, то

появление при вынимании цветного шара есть сумма двух событий: 1) появление красного шара и 2) появление зеленого шара. Сумма событий A и B обозначается $A + B$. *Произведением событий A и B называется событие, состоящее в появлении как события A, так и события B.* Так, если монета бросается два раза, то появление при первом бросании герба, а при втором решки есть произведение двух событий: 1) появление при первом бросании герба и 2) появление при втором бросании решки. Произведение событий A и B обозначается через AB.

События $A_1, A_2, \ldots, A_n$ называются единственно возможными, если при данном испытании одно из них (неизвестно — какое) обязательно должно произойти. Очевидно, сумма всех единственно возможных событий есть событие достоверное. *События $A_1, A_2, \ldots, A_n$ называются несовместимыми, если появление одного из них исключает появление любого из остальных.* Очевидно, произведение всех несовместимых событий есть событие невозможное. *Два случайных события называются равновозможными или равновероятностными, если нет никаких оснований ожидать, что при испытаниях одно из них будет появляться чаще другого.* Например, выпадение герба или решки при бросании монеты — равновозможные события. *Несколько событий называются равновозможными, если каждые два из них равновозможны.*

5. *Вероятность случайного события есть количественная мера ожидаемой возможности его появления.* Для введения этой меры рассмотрим сначала n единственно возможных, несовместимых и равновозможных событий $A_1, A_2, \ldots, A_n$. Вероятностью каждого из них называют дробь $1/n$. Например, если в урне лежат 100 тщательно перемешанных одинаковых занумерованных шаров, то вероятность вынуть наугад шар с номером 1 равна $1/100$.

Распространим теперь понятие вероятности на случай, когда единственно возможные и несовместимые события $A_1, A_2, \ldots, A_n$ не равновозможны, но могут быть представлены в виде суммы равновозможных событий, представляющих их частные случаи. Пусть, например, событие A_i разложено на m_i единственно возможных несовместимых и равновозможных событий $A_{i\,1}, A_{i\,2}, \ldots, A_{nm_n}$. Очевидно, все события $A_{1\,1}, A_{1\,2}, \ldots, A_{1\,n}, \ldots, A_{n1}, A_{n2}, A_{nm_n}$ будут единственно возможны, несовместимы и равновозможны. Вероятностью события A_i называют дробь

$$P(A_i) = \frac{m_i}{m + m_2 + \ldots + m_n}. \tag{70.1}$$

Условимся называть события $A_{i\,1}, A_{i\,2}, \ldots, A_{i\,m_1}$, при которых наступает событие A_i, *благоприятными случаями для A_i*. Тогда определение вероятности, можно формулировать следующим образом. *Вероятностью события называется отношение числа равновозможных случаев, благоприятных этому событию, к числу всех равновозможных случаев, которые могут встретиться при испытании.*

Достоверное и невозможное событие можно рассматривать как предельные варианты случайных событий. Вероятность достоверного события равна единице, вероятность невозможного события — нулю.

Пример 1. В урне лежат 100 тщательно перемешанных шаров, отличающихся друг от друга только цветом: 30 белых, 25 красных и 45 зеленых. Какова вероятность вынуть белый шар? Число равновозможных случаев, которые могут встретиться при испытании, равно $30 + 25 + 45 = 100$. Число равновозможных случаев, благоприятных выниманию белого шара, есть 30. Поэтому вероятность вынуть белый шар будет $P_{\text{бел}} = 30/100 = 3/10$. Аналогично, для красных и зеленых шаров $P_{\text{кр}} = 25/100 = 1/4$, $P_{\text{зел}} = 45/100 = 9/20$.

6. Определение вероятности (70.1) предполагает, что еще до испытания имеются какие-то основания (например, соображения симметрии, однородности и пр.) оценивать равновозможность событий, а также представлять события в виде сумм равновозможных событий. Поэтому так определенную вероятность называют *априорной вероятностью*, т. е. такой вероятностью, о которой мы судим до опыта. Судить о равновозможности событий, даже в простейших случаях, не так легко, как это может показаться на первый взгляд. Приведем пример.

Пример 2. Монета бросается два раза. Какова вероятность того, что при двух бросаниях по крайней мере один раз выпадает герб? Равновозможных случаев, которые могут представиться при таком испытании (т. е. при двух бросаниях), четыре, а именно:

1) герб — герб,
2) герб — решка,
3) решка — герб,
4) решка — решка. $\quad (A)$

Из них первые три — благоприятные рассматриваемому событию, т. е. появлению герба по крайней мере один раз. Поэтому искомая вероятность 3/4. Даламбер (1717–1783) оспаривал этот результат. Он писал, что если при первом бросании выпал герб, то второе бросание становится ненужным, так как и без того ясно, что мы имеем дело с благоприятным случаем. Поэтому вместо четырех различных возможностей, перечисленных выше, Даламбер берет только три, а именно:

1) герб,
2) решка — герб, $\quad (A')$
3) решка — решка.

Из них благоприятных два, и искомая вероятность, по Даламберу, равна 2/3. Аналогично дело обстоит и при трех бросаниях. Какова вероятность того, что при трех бросаниях монеты появится герб, по крайней мере один раз? Равновозможных случаев всего восемь:

1) герб — герб — герб,
2) герб — герб — решка,
3) герб — решка — герб,
4) герб — решка — решка,
5) решка — герб — герб, $\quad (B)$
6) решка — герб — решка,
7) решка — решка — герб,
8) решка — решка — решка.

Благоприятных случаев семь, и искомая вероятность равна 7/8. По Даламберу же появление герба делает дальнейшие бросания уже ненужными, а потому он перечисляет только четыре различных случая, а именно:

1) герб,
2) решка — герб,
3) решка — решка — герб,
4) решка — решка — решка. (B')

Из них благоприятных три, и искомая вероятность, по Даламберу, равна 3/4. Ошибка Даламбера состоит в том, что случаи (A'), а также (B') он принял за равновозможные, тогда как в действительности они не являются таковыми.

7. Если пользоваться одним только определением вероятности (70.1), то вычисление вероятности в каждом конкретном случае требует разложения событий на равновозможные. Необходимость этого устраняется основными теоремами теории вероятностей, известными под названием *теоремы сложения* и *теоремы умножения вероятностей*.

Теорема сложения вероятностей. *Вероятность суммы несовместимых событий равна сумме вероятностей этих событий.*

Действительно, разложим единственно возможные и несовместимые события $A_1, A_2, \ldots, A_n$ на равновозможные, как это делалось при введении определения (70.1). Пусть событие B является суммой событий A_1 и A_2, т. е. состоит в появлении либо события A_1, либо события A_2 (безразлично какого). Так как события A_1 и A_2 несовместимы, то число равновозможных случаев, благоприятных событию B, будет равно сумме равновозможных случаев, благоприятных событиям A_1 и A_2, т. е. $m_1 + m_2$. Вероятность же события B будет

$$P(B) = \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 + \ldots + m_n} = P(A_1) + P(A_2).$$

Таким образом, если события A_1 и A_2 несовместимы, то

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2). \tag{70.2}$$

Пример 3. Вероятность вынуть красный шар в примере 1 равна $P_{\text{кр}} = 25/100$, вероятность вынуть зеленый $P_{\text{зел}} = 45/100$, вероятность вынуть цветной шар

$$P_{\text{цв}} = \frac{25 + 45}{1000} = P_{\text{кр}} + P_{\text{зел}} = \frac{70}{100} = \frac{7}{10}.$$

Пример 4. В примере 2 вероятность события 1) из группы (A') равна 1/2, а вероятности событий 2) и 3) из той же группы равны 1/4. Действительно, событие 1) из группы (A') есть сумма несовместимых равновозможных событий 1) и 2) из группы (A). Поэтому для вероятности (при двух бросаниях) появления герба хотя бы один раз мы получаем на основании теоремы сложения вероятностей

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4},$$

т. е. верный результат. Аналогично разбирается случай трех бросаний. Вероятности событий из группы (B') равны соответственно 1/2, 1/4, 1/8, 1/8,

и для вероятности, о которой идет речь в примере 2, находим

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} = \frac{7}{8},$$

т. е. снова верный результат.

Сумма вероятностей всех единственно возможных и несовместимых событий равна единице:

$$P_1 + P_2 + \ldots + P_n = 1. \qquad (70.3)$$

Это утверждение является непосредственным следствием теоремы сложения вероятностей. Действительно, так как события единственно возможны, то появление одного из них (безразлично, какого) есть событие достоверное. Вероятность такого события равна единице. С другой стороны, по теореме сложения вероятностей вероятность того же события может быть представлена суммой $P_1 + P_2 + \ldots + P_n$. В результате и получается соотношение (70.3).

Соотношение (70.3) часто называют *условием нормировки вероятности*. Вероятность в принципе можно было бы определить не выражением (70.1), а выражением, ему пропорциональным, т. е. тем же выражением, умноженным на произвольный постоянный коэффициент k. Тогда соотношение (70.3) не имело бы места. Только при $k = 1$ условие нормировки приводится к виду (70.3).

Если число единственно возможных несовместимых событий равно двум, то события называются противоположными. Каждому событию соответствует противоположное, состоящее в том, что первое событие не произойдет. Очевидно, сумма вероятностей противоположных событий равна единице.

8. Теорема умножения вероятностей. *Вероятность произведения двух событий A и B равна произведению вероятности одного из них $P(A)$ на вероятность другого, вычисленную в предположении, что первое событие произошло.*

Последнюю вероятность, о которой говорится в теореме, называют *условной вероятностью события B при условии, что событие A произошло*, и обозначают $P(B|A)$. Таким образом,

$$P(AB) = P(A)P(B|A). \qquad (70.4)$$

Для доказательства допустим, что из n единственно возможных, несовместимых и равновозможных случаев

$$C_1, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, C_m, C_{m+1}, \ldots, C_n$$

событию A благоприятствуют первые m случаев, остальные же ему не благоприятствуют. Пусть, далее, из m случаев

$$C_1, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, \ldots, C_m$$

первые l случаев благоприятствуют событию B, остальные же ему не благоприятствуют. Значит, число случаев, благоприятствующих и A, и B, равно l, а потому $P(AB) = l/n$. Далее, очевидно, $P(A) = m/n$. Наконец, если событие A произошло, то случаи

$C_{m+1}, \ldots, C_n$ становятся невозможными, а все остальные случаи $C_1, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, \ldots, C_m$ по-прежнему продолжают оставаться равновозможными. Поэтому $P(B|A) = l/m$. Таким образом,

$$P(A)P(B|A) = \frac{m}{n}\,\frac{l}{m} = \frac{l}{n} = P(AB),$$

что и доказывает теорему.

Располагая при доказательстве события A и B в обратном порядке, получим также

$$P(AB) = P(B)P(A|B). \tag{79.5}$$

Отметим важный частный случай теоремы умножения вероятностей. Допустим, что вероятность каждого из двух событий A и B не зависит от того, произошло второе событие или не произошло. В этом случае события A и B называются *независимыми* или *статистически независимыми*. Для независимых событий

$$P(AB) = P(A)P(B), \tag{70.6}$$

т. е. *вероятность произведения двух независимых событий равна произведению их вероятностей.*

Пример 5. В урне лежат четыре одинаковых шара, занумерованных цифрами 1, 2, 3, 4. Какова вероятность того, что при последовательном вынимании двух шаров они окажутся с номерами 1 и 2? Вынем один шар. Вероятность того, что он окажется с номером либо 1, либо 2 (событие A), равна по теореме сложения вероятностей

$$P(A) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}.$$

Если событие A произошло, то в урне останется три шара, один из которых будет иметь номер 1, либо 2. Вероятность вынуть шар с таким номером (событие B) равна $P(B/A) = 1/3$. Искомая вероятность по теореме умножения вероятностей равна

$$P(AB) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{6}.$$

Проверим решение непосредственным подсчетом равновозможных случаев. Единственно возможно, несовместимые и равновозможные события в рассматриваемом примере изобразим таблицей

$\underline{12}$	$\underline{21}$	31	41
13	23	32	42
14	24	34	43

Здесь первая цифра означает номер при первом вынимании, а вторая — при втором. Число всех равновозможных случаев двенадцать. Из них благоприятных искомому событию — два, а именно 12 и 21 (эти случаи подчеркнуты). Искомая вероятность есть $2/12 = 1/6$.

Изменим теперь постановку задачи. Вынув шар и определив его номер, положим его обратно в урну и все шары тщательно перемешаем. Второе вынимание производим, следовательно, при таких же условиях, т. е. при том же количестве шаров в урне, что и первое. Теперь события A и B становятся независимыми. Вероятность $P(A)$ останется прежней, т. е. равной $1/2$. Найдем $P(B)$. Если при первом вынимании появился шар с номером 1 (2), то

событие B состоит в том, что при втором вынимании должен появиться шар с номером 2 (1). Вероятность этого события $P(B) = 1/4$. Таким образом, по теореме умножения вероятностей $P(AB) = P(A)P(B) = (1/2)\cdot(1/4) = 1/8$. В правильности результата нетрудно убедиться также, написав все равновозможные случаи, которые могут встречаться, а именно:

11	<u>21</u>	31	41
<u>12</u>	22	32	42
13	23	33	43
14	24	34	44

Благоприятные случаи подчеркнуты.

9. Определение априорной вероятности может встретить принципиальные трудности. Допустим, например, что бросается игральная кость, грани которой занумерованы цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6. Если кость совершенно однородна и имеет форму идеально правильного куба, то появления всех этих шести цифр при бросании будут равновозможными событиями. Но если кость неоднородна или не является правильным кубом, то это уже не будет. Тогда хотя понятие вероятности и сохраняет смысл, однако трудно представить себе, как в этом случае различные события можно разложить на равновозможные. Надо указать какой-то другой способ, с помощью которого можно было бы, хотя бы принципиально, найти вероятность и в указанном случае. Один из способов состоит в следующем.

Допустим, что игральная кость бросается n раз и при этом грань с номером 1 выпала n_1 раз. Отношение $\nu_1 = n_1/n$ называется *относительной частотой* появления рассматриваемого события. Опыт показывает, и в этом проявляется статистическая закономерность, что при неограниченном возрастании n относительная частота ν_1 стремится к вполне определенному пределу. Априори ясно, что в случае идеальной игральной кости этот предел должен быть равен $1/6$, т. е. вероятности рассматриваемого события, как она была определена выше. Поэтому представляется естественным и в общем случае определить вероятность события с помощью соотношения

$$P_1 = \lim_{n\to\infty} \nu_1 \equiv \lim_{n\to\infty} \frac{n_1}{n}. \tag{70.7}$$

Конечно, применимость этого определения не ограничивается случаем бросания игральной кости. Оно распространяется без всяких изменений на все случаи, когда в результате испытаний получается конечное число различных возможностей.

10. Существует еще одна интерпретация вероятности, применяющаяся в физике, вполне аналогичная (70.7). Поясним ее на простейшем примере. Пусть в закрытом сосуде имеется одна молекула. Сталкиваясь со стенками (имеющими молекулярную структуру), молекула претерпевает беспорядочные отражения от них, следующие друг за другом. При этом она побывает в различных местах сосуда. Выделим мысленно в сосуде какой-либо неподвижный объем v. Как определить

вероятность нахождения молекулы в этом объеме? С этой целью будем наблюдать за молекулой в течение длительного времени T. Пусть часть времени t молекула проводит в объеме v. Отношение t/T называется относительным временем пребывания молекулы в объеме v. Предел этого отношения

$$P = \lim_{T\to\infty} \frac{t}{T} \tag{70.8}$$

и есть вероятность нахождения молекулы в объеме v. Статистическая закономерность проявляется опять в том, что предел (70.8) существует, как это показывает опыт.

11. Важными понятиями в теории вероятностей и ее приложениях являются понятия *среднего значения* и *математического ожидания*. Разъясним эти понятия на конкретном примере. Пусть произведено N однотипных измерений одной и той же величины a при неизменных условиях. Пусть в n_1 случаях измеренное значение величины a оказалось равным a_1, в n_2 случаях — $a_2, \ldots$, в n_m случаях — a_m $(n_1+n_2+ +\ldots+n_m = N)$. Среднее значение измеряемой величины определяется выражением

$$\langle a\rangle = \frac{n_1a_1 + n_2a_2 + \ldots + n_ma_m}{N} = \nu_1a_1 + \ldots + \nu_ma_m. \tag{70.9}$$

Допустим для простоты, что никаких других результатов, кроме $a_1, a_2, \ldots, a_m$, при измерениях появиться не может, так что эти результаты являются единственно возможными и несовместимыми. Тогда если неограниченно увеличивать число измерений N, то частоты $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_m$ перейдут в свои предельные значения $P_1, P_2, \ldots, P_m$ — вероятности появления при измерениях значений $a_1, a_2, \ldots, a_m$. Выражение (70.9) при этом переходит в

$$M(a) = P_1a_1 + P_2a_2 + \ldots + P_ma_m. \tag{70.10}$$

Сумма (70.10) называется *математическим ожиданием величины* a.

Истинное значение измеряемой величины a, как правило, определить невозможно, так как измерения, сколь бы точны они ни были, сопровождаются ошибками. (Исключения имеют место только при счете конечного числа предметов.) Например, число жителей в доме или число деревьев в саду можно сосчитать совершенно точно. Систематические ошибки могут быть исключены путем тщательного изучения приборов и методов измерения. Но случайные ошибки всегда остаются. Влияние их уменьшают путем многократного повторения измерений. Идеальной целью, к которой следовало бы стремиться на этом пути, является нахождение математического ожидания измеряемой величины. Оно и представляло бы окончательный результат измерения, выдаваемый экспериментатором за истинное значение измеряемой величины. Но нахождение математического ожидания требовало бы бесконечного повторения измерений, а потому на практике вместо него приходится довольствоваться средним значением, полученным в результате как можно большего числа измерений.

Можно сказать, что математическое ожидание является пределом, к которому стремится среднее значение $\langle a\rangle$ при неограниченном возрастании числа N. Различать эти понятия крайне необходимо, когда требуется точность в рассуждениях. Однако, когда такой необходимости нет, термином «математическое ожидание» обычно не пользуются и называют средним значением как величину (70.9), так и величину (70.10).

12. Затронем попутно со всей возможной краткостью некоторые вопросы теории ошибок. Хотя непосредственно для нашего курса они не нужны, но вопрос об ошибках измерений является основным при статистической обработке результатов любых измерений. Поэтому имеет смысл на нем остановиться. Здесь речь пойдет только о *случайных ошибках.*

Ошибкой называется разность между измеренным и истинным значениями измеряемой величины. Если в результате N однотипных измерений получено N значений измеряемой величины $a_1, a_2, \ldots, a_N$, то ошибки этих отдельных измерений будут

$$x_i = a_i - a \quad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{70.11}$$

Для характеристики средней степени точности прибора и метода измерения применяют обычно так называемую *среднюю квадратичную ошибку отдельного измерения.* Это есть квадратный корень из среднего квадрата ошибки отдельного измерения, т. е. величина

$$\Delta_{\text{кв}} = \sqrt{\langle x^2\rangle} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_N^2}{N}}. \tag{70.12}$$

Точное вычисление ошибок $x_1, x_2, \ldots$, а с ними и величины $\Delta_{\text{кв}}$ невозможно, так как истинное значение измеряемой величины a неизвестно. Вместо точного вычисления приходится довольствоваться вероятностной оценкой величины $\Delta_{\text{кв}}$. С этой целью введем понятие *отклонения результатов отдельных измерений от среднего значения* $\langle a\rangle$, т. е. величины

$$y_i = a_i - \langle a\rangle \quad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{70.13}$$

Эти отклонения удовлетворяют тождеству

$$\sum y_i = 0, \tag{70.14}$$

которое непосредственно следует из определения среднего арифметического $\langle a\rangle$. Подчеркнем здесь, что для ошибок x_i подобное равенство места не имеет. Истинное значение суммы ошибок $\sum x_i$, конечно, неизвестно. Однако если рассматриваемую серию из N измерений повторять многократно, устремляя число таких повторений к бесконечности, то можно утверждать, что математическое ожидание указанной суммы будет равно нулю:

$$M\Big(\sum x_i\Big) = 0. \tag{70.15}$$

В этом проявляется случайный характер ошибок.

Из (70.11) и (70.13) следует, что $x_i = y_i + \delta$, где δ — постоянная: $\delta = \langle a\rangle - a$. Она имеет смысл ошибки среднего результата. Ее точное вычисление, конечно, невозможно. Но можно дать вероятностную оценку абсолютного значения величины δ или, лучше, ее квадрата. Величина $\delta_{\text{кв}} = \sqrt{\langle \delta^2\rangle}$ называется *средней квадратичной ошибкой среднего результата.* Ее вычисление и является главной целью теории ошибок. Возведя равенство $x_i = y_i + \delta$ в

квадрат и просуммировав по всем i, получим ввиду соотношения (70.14)

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 + \sum \delta^2$$

или

$$N\langle x^2\rangle = \sum y_i^2 + N\,\delta^2.$$

Далее,

$$\delta = \frac{\sum a_i}{N} - a = \frac{\sum (a_i - a)}{N} = \frac{\sum x_i}{N},$$

откуда

$$N\delta^2 = \frac{1}{N}\sum x_i^2 + \frac{1}{N}\sum_{i\neq j}\sum x_i x_j.$$

Первое слагаемое в правой части существенно положительно и равно $\langle x^2\rangle$. Что касается двойной суммы, то о ее значении сказать ничего нельзя. Можно утверждать только, что если рассматриваемую серию из N измерений повторять неограниченно, то двойная сумма с равной вероятностью будет принимать как положительные, так и отрицательные значения. Ее математическое ожидание будет равно нулю, подобно математическому ожиданию (70.15). Для вероятностной оценки среднего квадрата $\langle\delta^2\rangle$ заменим двойную сумму $\sum\sum x_i x_j$ ее математическим ожиданием. Таким путем получим $N\langle\delta^2\rangle = \langle x^2\rangle$, а потому

$$N\langle x^2\rangle = \sum y_i^2 + \langle x^2\rangle.$$

Отсюда

$$\Delta_{\text{кв}} = \sqrt{\langle x^2\rangle} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{N-1}}. \tag{70.16}$$

$$\delta_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{\langle x^2\rangle}{N}} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{N(N-1)}} = \frac{\Delta_{\text{кв}}}{\sqrt{N}}. \tag{70.17}$$

В правые части этих формул входят только известные величины — отклонения результатов отдельных измерений от среднего значения $\langle a\rangle$. Поэтому (70.16) и (70.17) могут служить для фактического вычисления средних квадратичных ошибок $\Delta_{\text{кв}}$ и $\delta_{\text{кв}}$ или, лучше, их вероятностных оценок.

Окончательный результат измерения принято записывать в виде

$$a = \langle a\rangle \pm \delta_{\text{кв}}.$$

Величина $\delta_{\text{кв}}$ определяет число достоверных десятичных знаков, с которыми может быть получено значение измеряемой величины. Величина $\Delta_{\text{кв}}$ от числа измерений не зависит. Увеличивая число измерений, мы только уточняем значение этой величины. Поэтому $\delta_{\text{кв}} \sim 1/\sqrt{N}$. Для того чтобы повысить точность результата на один порядок, оставляя точность отдельных измерений неизменной, надо увеличить число измерений в 100 раз. Повышение точности на два порядка потребовало бы увеличения числа измерений в 10 000 раз. Отсюда видно, что метод многократного повторения измерений эффективен лишь при сравнительно небольших значениях N.

13. Понятие вероятности мы разъяснили применительно к случаям, когда множество различных событий, которые могут появиться при испытании, *конечно*. Но могут быть и такие случаи, когда это множество *бесконечно* и даже *непрерывно*. С такими случаями мы встречаемся, например, при измерении величин, могущих принимать непрерывный ряд значений. Можно, например, ввести вероятность

dP того, что числовое значение измеряемой величины, полученное в результате измерения, будет заключено в пределах от a до $a+da$. Эта вероятность пропорциональна ширине бесконечно узкого интервала da, так что она может быть представлена в виде

$$dP = \rho(a)\,da,$$

причем коэффициент пропорциональности ρ, вообще говоря, зависит от a. Функция $\rho(a)$ называется *плотностью вероятности*. Условие нормировки (70.3) принимает вид

$$\int \rho(a)\,da = 1, \qquad (70.18)$$

а формула (70.10) для математического ожидания переходит в

$$M(a) = \int a\rho(a)\,da. \qquad (70.19)$$

Интегралы берутся по всем значениям, которые может принимать a. Однако во всех случаях в качестве пределов интегрирования можно поставить $-\infty$ и $+\infty$, считая, что вне области изменения a плотность вероятности $\rho(a)$ равна нулю.

§ 71. Распределение скоростей молекулы газа. Постановка задачи

1. В состоянии статистического равновесия все направления скоростей молекул при тепловом движении равновероятны. Если бы это было не так, то тепловое движение газа не было бы вполне беспорядочным. Модули всех скоростей молекул в том же состоянии также не могут быть одинаковыми. Даже если бы случайно они и оказались одинаковыми в какой-то момент времени, то в дальнейшем такое состояние быстро нарушилось бы из-за столкновений молекул между собой. Рассмотрим, например, простейшую модель газа, состоящую из идеально упругих и гладких шариков, взаимодействующих меж-

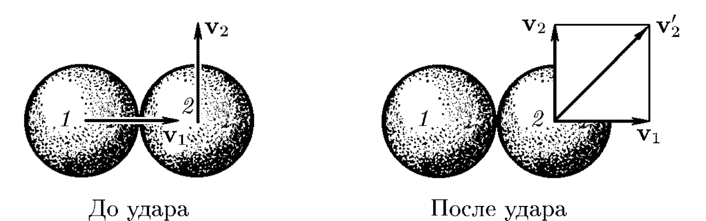


Рис. 49

ду собой лишь в моменты столкновений. Допустим, что столкнулись молекулы *1* и *2*, скорости которых до столкновения $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ были взаимно перпендикулярны (рис. 49). Первая молекула двигалась вдоль

линии центров *12*, вторая — перпендикулярно к ней. Так как шары — абсолютно гладкие, то касательные составляющие их скоростей в результате столкновения не изменятся. Однако шары, как известно из элементарной теории удара, должны обмениваться нормальными скоростями. После столкновения первый шар остановится, скорость второго получит приращение $\Delta\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1$, т. е. обратится в $\mathbf{v}_2' = \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_1$. Она изобразится диагональю параллелограмма, построенного на векторах $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$. Если $v_1 = v_2$, то $v_2' = v_1\sqrt{2}$. Этот пример показывает, что при столкновениях меняются не только направления движения молекул, но и абсолютные значения их скоростей. Рассмотренное столкновение является только одним из возможных. На самом деле столкновения бесконечно разнообразны. Они сопровождаются всевозможными изменениями скоростей и приводят в конце концов к вполне определенному статистическому распределению молекул по скоростям.

2. Задача о распределении молекул газа по скоростям была поставлена и решена Максвеллом в 1859 г. Уясним сначала постановку задачи. Допустим, что в закрытом сосуде содержится большое число N молекул газа и что внешних силовых полей, действующих на газ, нет. Примем произвольную точку пространства O за начало координат (рис. 50). Отложим от нее в какой-то момент времени t векторы скоростей всех молекул газа: $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_N$. Концы этих векторов называются *скоростными*, или *изображающими*, *точками*. Совокупность всех изображающих точек образует трехмерное пространство, называемое *пространством скоростей*. В нем можно ввести прямоугольные оси. Координатами скоростной точки являются проекции v_x, v_y, v_z вектора $\mathbf{v}$ на эти оси. Задание скоростей всех молекул газа эквивалентно заданию положения их скоростных точек в пространство скоростей. С чисто динамической точки зрения задача о распределении скоростей молекул сводится к определению положения скоростных точек в пространстве скоростей в любой момент времени. Но, как уже указывалось в § 9, для систем с колоссальным числом молекул в такой динамической постановке задача неразрешима и не представляет интереса. Распределение молекул по скоростям должно рассматриваться как статистическая задача. Ее можно формулировать следующим образом.

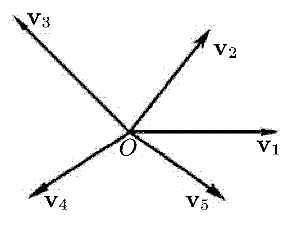


Рис. 50

3. Возьмем в пространстве скоростей физически бесконечно малый элемент объема, имеющий, например, форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами dv_x, dv_y, dv_z и с центром в точке v_x, v_y, v_z. Объем этого параллелепипеда равен $d\omega = dv_x\,dv_y\,dv_z$, число изображающих точек в нем обозначим через dN. Из-за взаимодействия молекул меняются их скорости. На геометрическом языке это означает, что изображающие точки одних молекул уходят из элемента объема

$d\omega$, изображающие точки других молекул — вступают в него. Число скоростных точек dN внутри объема $d\omega$, таким образом, не сохраняется постоянным. Если элемент $d\omega$ выбрать очень малым, то в нем окажется мало изображающих точек. Может случиться, например, что в одни моменты времени в объеме $d\omega$ окажется одна или две скоростных точки, а в другие моменты — ни одной. Число скоростных точек dN, таким образом, будет резко и нерегулярно меняться от одного момента времени к другому. Во избежание этого надо объем $d\omega$ выбрать достаточно большим, чтобы в нем находилось еще очень много изображающих точек. Тогда в установившемся состоянии числа dN будут меняться относительно мало, колеблясь вокруг некоторого среднего значения $\langle dN \rangle$, а поведение самих средних значений $\langle dN \rangle$ будет подчиняться определенным статистическим закономерностям, которые мы и должны установить. Но объем $d\omega$ в то же время должен быть настолько малым, чтобы распределение изображающих точек в пространстве скоростей было описано достаточно детально, и настолько малым, чтобы с величинами dv_x, dv_y, dv_z, а также $d\omega$ и dN можно было обращаться как с бесконечно малыми дифференциалами. Обоим требованиям удается удовлетворить практически всегда благодаря колоссальности чисел молекул, содержащихся в газах.

4. Отношение $Nf(\mathbf{v}) = \langle dN \rangle / d\omega$ имеет смысл средней концентрации скоростных точек в пространстве скоростей и вполне аналогично концентрации частиц в обычном (координатном) пространстве. Величина $f(\mathbf{v})$ называется *функцией распределения молекул по скоростям*. Она может быть интерпретирована как плотность вероятности распределения изображающих точек молекул в пространстве скоростей. К определению функции $f(\mathbf{v})$ и сводится статистическая задача о распределении скоростей молекул. Если dN или $\langle dN \rangle$ проинтегрировать по всему скоростному пространству, то в результате, очевидно, получится полное число молекул N. Отсюда следует условие нормировки

$$\int f(\mathbf{v})\, d\omega = 1, \tag{71.1}$$

которому должна удовлетворять функция $f(\mathbf{v})$.

В дальнейшем мы будем иметь дело только со средними числами $\langle dN \rangle$, а не с мгновенными значениями dN. Поэтому для сокращения письма знак усреднения $\langle\ \rangle$ обычно будет опускаться. Иными словами, в дальнейшем всюду под dN будет пониматься среднее или вероятное значение этого числа, т. е. $\langle dN \rangle$.

По смыслу функции распределения

$$dN = Nf(\mathbf{v})\, d\omega = Nf(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{71.2}$$

дает среднее число молекул, компоненты скоростей которых лежат между v_x и $v_x + dv_x$, v_y и $v_y + dv_y$, v_z и $v_z + dv_z$ соответственно. Функция распределения $f(\mathbf{v})$ меняется непрерывно и плавно с изменением скорости $\mathbf{v}$. Она описывает не истинное, а только *сглаженное*, *среднее*, или *вероятное*, распределение молекул по скоростям. Это

видно из того, что истинное число скоростных точек в любом элементе $d\omega$ скоростного пространства может быть только целым. Величина же dN, определяемая выражением (71.2), может принимать любые значения.

При статистической постановке задачи не имеет также смысла спрашивать, сколько молекул газа имеют вполне определенную скорость $\mathbf{v}$ с компонентами v_x, v_y, v_z. Речь может идти только о среднем числе dN молекул в элементе объема скоростного пространства $d\omega = dv_x\, dv_y\, dv_z$. При стремлении $d\omega$ к нулю стремится к нулю и число dN. Таким образом, среднее число молекул со строго определенной скоростью $\mathbf{v}$ равно нулю. Это станет очевидным, если заметить, что множество всех векторов $\mathbf{v}$, т. е. всех точек скоростного пространства бесконечно, тогда как полное число молекул газа N конечно. По той же причине равно нулю среднее число молекул со строго определенным направлением вектора скорости.

5. Для лучшего уяснения статистического характера задачи о распределении скоростей молекул может служить демонстрационный прибор, называемый *доской Гальтона.* Эта доска, с передней стороны прикрытая стеклом, в которую в шахматном порядке достаточно часто вбиты гвозди (рис. 51). Внизу под гвоздями установлены равноотстоящие вертикальные

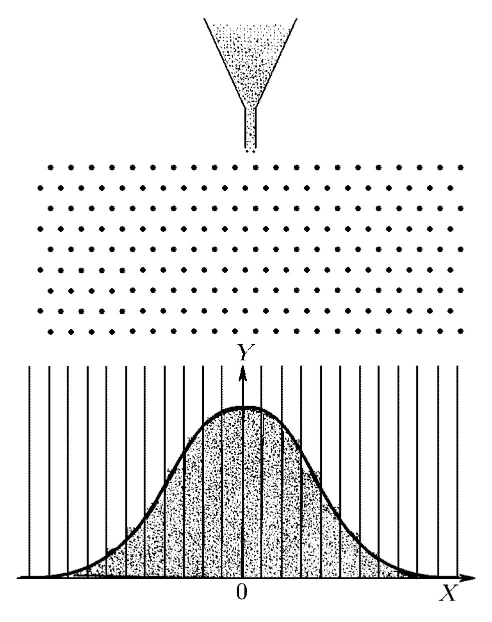


Рис. 51

перегородки из металлических пластинок. Они делят пространство между доской и стеклом на равные объемы, называемые ниже для краткости *ячейками.* Вверху над гвоздями в средней части доски помещена воронка, в которую можно сыпать песок, пшено или другие частицы. Если бросить в воронку одну частицу, то при падении вниз она испытает множество

столкновений с гвоздями и в конце концов попадает в одну из ячеек. В какую ячейку попадает частица — это предсказать невозможно из-за множества случайных факторов, влияющих на ее движение. Можно говорить лишь о вероятности попадания частицы в ту или другую ячейку. Естественно ожидать, что попадание частицы в центральные ячейки более вероятно, чем в крайние. И действительно, если непрерывно сыпать частицы через воронку, то оказывается, что в центральные ячейки, находящиеся под отверстием воронки, попадает частиц больше всего, а в крайние — меньше всего. При очень большом количестве частиц, прошедших через воронку вырисовывается вполне определенная статистическая закономерность распределения их по ячейкам. Эту закономерность можно даже представить в пределе аналитической формулой. С этой целью соединим плавной кривой вершины столбиков, которые образуют частицы в ячейках. Оказывается, что при очень большом числе частиц кривая асимптотически приближается к кривой вида

$$y = \varphi(x) \equiv Ae^{-\alpha x^2}, \tag{71.3}$$

где A и α — положительные постоянные. Из них постоянная α зависит только от параметров прибора, но не зависит от числа частиц. Постоянная A пропорциональная числу частиц и связана с постоянной α условием нормировки.

6. Формула (71.3) выражает так называемый *нормальный закон распределения ошибок Гаусса* (1777–1855), а соответствующая ей кривая *кривой ошибок Гаусса*. Величина $\varphi(x)\,dx$ дает вероятность того, что при измерении будет сделана ошибка, заключенная в пределах от x до $x+dx$. Конечно, при такой интерпретации плотность вероятности $\varphi(x)$ должна быть нормирована условием

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,dx \equiv A \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = 1, \tag{71.4}$$

с помощью которого постоянную A можно выразить через постоянную α (см. задачу 2 к § 72). Чем больше α, тем более острым будет максимум на кривой ошибок, тем точнее измерения. Поэтому постоянная α должна быть связана со средней квадратичной или средней арифметической ошибками, характеризующими точность измерения (см. задачу 3 к § 72). Что касается доказательства закона ошибок Гаусса (71.3), то оно может быть проведено аналогично тому, как в следующем параграфе доказывается закон распределения скоростей Максвелла.

7. Задача о распределении молекул газа по скоростям, как она сформулирована выше, а также методы решения ее, приводимые дальше, являются чисто *классическими*. Поэтому необходимо прежде всего выяснить границы применимости такого классического рассмотрения. Если не обращать внимания на малосущественные числовые коэффициенты порядка единицы, то ответ можно получить из наглядных соображений, хотя бы с помощью *принципа неопределенности Гейзенберга* (1901–1976). Выделим в газе маленький кубик со сторонами x, y, z, на который в среднем приходится одна частица. Если выполнены условия

$$xp_x \gg h, \quad yp_y \gg h, \quad zp_z \gg h,$$

то движение частицы в этом кубике можно рассматривать классически. Действительно, согласно принципу неопределенности Гейзенберга, произведение квантовых неопределенностей координаты и импульсы частицы порядка h, а потому при соблюдении указанных условий эти неопределенности существенной роли не играют. Перемножив эти три неравенства, можно заменить их одним: $Vp^3 \gg h^3$, где $V = xyz$ — объем кубика, а p — некоторый средний импульс, характеризующий движение частиц газа. Если n — число частиц в единице объема, то $Vn = 1$, в результате $n(h/p)^3 \ll 1$. Величина

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{71.5}$$

имеет размерность длины. Она называется *длиной волны де-Бройля* (род. 1882) и играет исключительно важную роль в квантовой механике. С введением λ условие применимости классического рассмотрения газа принимает вид

$$n\lambda^3 \ll 1. \tag{71.6}$$

Оно означает, что среднее число частиц в объеме λ^3 должно быть мало по сравнению с единицей.

Для оценки порядка величины λ воспользуемся какой-либо средней скоростью, характеризующей тепловое движение молекул газа. Пока в нашем распоряжении есть только одна из таких скоростей, а именно средняя квадратичная скорость $\overline{v}_{\text{кв}} = \sqrt{3kT/m}$ (см. § 60). Используя ее, придадим условию (71.6) вид

$$T \gg T_g, \tag{71.6}$$

где введено обозначение

$$T_g = \frac{h^2}{3km}\, n^{2/3}. \tag{71.7}$$

Величина T_g называется *температурой вырождения* газа. Таким образом, *классический способ рассмотрения применим при температурах, значительно превышающих температуру вырождения*. При более строгом рассмотрении за температуру вырождения принимают

$$T_g = \frac{h^2}{2km}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{71.8}$$

Она примерно втрое меньше предыдущего выражения. Газы ниже температуры вырождения называются *вырожденными*. К ним классический способ рассмотрения неприменим.

Вычислим температуру вырождения для двух крайних случаев. Для электронного газа в серебре $n \approx 6 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, масса электрона $m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г. По формуле (71.8) получаем для электронного газа в серебре $T_g \approx 6{,}5 \cdot 10^4$ К. Подобные же значения получаются для всех других хорошо проводящих металлов. При таких высоких температурах ни один металл в твердом состоянии существовать не

может. Отсюда следует, что электронный газ в хорошо проводящих металлах всегда полностью вырожден. Возьмем теперь другой крайний случай — гелий. Масса атома гелия $m = 6{,}6 \cdot 10^{-24}$ г, а концентрация при нормальных условиях $n = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. Вычисление по формуле (71.8) дает $T_g = 0{,}05$ К. У всех остальных газов (за исключением водорода) масса атомов еще больше, а следовательно, T_g ниже, чем у гелия (концентрация n при нормальных условиях одна и та же для всех идеальных газов). Имея столь низкие температуры вырождения, ни одно вещество не может находиться в газообразном состоянии при нормальных условиях. Поэтому все молекулярные газы достаточно далеки от вырождения, и их не только можно, но и следует рассматривать как классические системы.

§ 72. Закон распределения скоростей Максвелла

1. Изложим теперь рассуждения Максвелла, которые привели его в 1859 г. к открытию закона распределения молекул газа по скоростям. Пусть газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при определенной температуре. Предполагается, что силовые поля, действующие на газ, отсутствуют. Какова вероятность того, что x-составляющая скорости молекулы лежит между v_x и $v_x + dv_x$, а остальные две составляющие могут быть какими угодно? Ясно, что эта вероятность должна быть пропорциональна ширине рассматриваемого скоростного интервала dv_x, а коэффициент пропорциональности зависит от v_x. Обозначим эту вероятность через $\varphi(v_x)\,dv_x$. Величина $\varphi(v_x)$ также называется *функцией распределения*. Однако она характеризует распределение молекул не по полной скорости $\mathbf{v}$, а только по ее проекции v_x на ось X. Величина $f(\mathbf{v})$ имеет смысл *объемной* (*трехмерной*), или *совместной*, *функции распределения* в пространстве скоростей, величина $\varphi(v_x)$ — *одномерной* (*линейной*), или *парциальной*, *функции распределения* в том же пространстве.

Аналогично, $\varphi(v_y)\,dv_y$ будет вероятностью того, что y-составляющая скорости молекулы заключена между v_y и $v_y + dv_y$, а составляющие v_x и v_z могут быть какими угодно. Ввиду полного равноправия всех направлений скоростей функция φ будет той же самой, что и в предыдущем случае, но от другого аргумента v_y. Наконец, $\varphi(v_z)\,dv_z$ есть вероятность того, что z-составляющая скорости молекулы лежит между v_z и $v_z + dv_z$, причем остальные составляющие v_x и v_y могут быть какими угодно.

2. Назовем ради краткости попадания молекулы в скоростные интервалы (v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y), (v_z, v_z+dv_z), о которых шла речь выше, событиями A, B, C соответственно. Определим вероятность $f(\mathbf{v})\,d\omega$ того, что молекула попадает в элемент объема скоростного пространства $d\omega = dv_x\,dv_y\,dv_z$. Такое попадание есть сложное событие, являющееся произведением событий A, B, C. Его вероятность можно определить по теореме умножения вероятностей. Для этого

надо вероятность события A умножить на условную вероятность события B при условии, что событие A произошло, а затем результат умножить на условную вероятность события C при условии, что произошли события A и B. Максвелл ввел предположение, что события A, B, C *независимы*. Тогда указание условий, при которых должны вычисляться вероятности событий B и C, становится не нужным и теорему умножения вероятностей можно применять в ее простейшей форме, какую она принимает для независимых событий. Это предположение, а с ним и первый вывод закона распределения скоростей, данный Максвеллом, подверглись критике со стороны некоторых математиков и физиков. Указывалось, в частности, что скорости молекул после столкновения не могут быть независимыми от их скоростей до столкновения, поскольку эти скорости связаны между собой законами сохранения энергии и импульса. Однако дальнейшие исследования Максвелла, Больцмана и других ученых показали, что предположение Максвелла правильно, хотя и нуждается в обосновании. Мы примем его пока без обоснований. По сравнению с другими доказательствами, данными самим Максвеллом, а затем Больцманом, первое доказательство Максвелла обладает тем преимуществом, что оно не вводит никаких специальных представлений относительно структуры молекул и сил взаимодействия между ними. Поэтому оно применимо не только к газам, но и к жидкостям и к твердым телам. Требуется только выполнение условия (71.7), чтобы задачу о распределении скоростей молекул можно было трактовать классически.

Итак, мы принимаем, что вероятность того, что изображающая точка молекулы одновременно окажется внутри трех интервалов $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, должна выражаться произведением

$$\varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z.$$

Но для той же вероятности мы писали $f(\mathbf{v})\,d\omega$, где $d\omega = dv_x\,dv_y\,dv_z$. Сравнивая оба выражения, находим, что функция распределения $f(\mathbf{v})$ должна иметь вид

$$f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z). \tag{72.1}$$

3. Положительные и отрицательные направления координатных осей в газе совершенно эквивалентны. Поэтому должно быть $\varphi(v_x) = \varphi(-v_x)$. Значит, функция φ может зависеть только от модуля или, что то же самое, от квадрата скорости v_x. Точно так же ввиду изотропии газа, функция f может зависеть только от квадрата полной скорости $\mathbf{v}$, но не от ее направления. Вместо квадратов скоростей удобнее взять в качестве аргументов соответствующие кинетические энергии: $\varepsilon_x = mv_x^2/2$, $\varepsilon_y = mv_y^2/2$, $\varepsilon_z = mv_z^2/2$, $\varepsilon = mv^2/2 = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$. При переходе к новым аргументам сами функции условимся обозначать прежними буквами φ и f, хотя это — аналитически совсем другие функции. Уравнение (72.1) запишется в виде

$$\varphi(\varepsilon_x)\varphi(\varepsilon_y)\varphi(\varepsilon_z) = f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z), \tag{72.2}$$

причем оно справедливо, каковы бы ни были (положительные) значения аргументов $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$.

4. Функциональным уравнением (72.2) и определится вид функции φ, а с ней и функции f. Действительно, рассмотрим такие изменения аргументов ε_x, ε_y, ε_z, которые удовлетворяют двум условиям: 1) $\varepsilon_z = \text{const}$, 2) $\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{const}$. При таких условиях уравнение (72.2) все еще остается верным. Из него следует, что

$$\varphi(\varepsilon_x)\varphi(\varepsilon_y) = \text{const}$$

при условии

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{const}.$$

Логарифмируя, а затем дифференцируя первое соотношение, получим

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)}\, d\varepsilon_x + \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}\, d\varepsilon_y = 0$$

при условии

$$d\varepsilon_x + d\varepsilon_y = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}.$$

При выводе предполагалось, что изменения аргументов ε_x и ε_z связаны условием $\varepsilon_x + \varepsilon_y = C = \text{const}$. Однако значения постоянной C, а с ней и аргументов ε_x и ε_y могут быть какими угодно. Поэтому условие $\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{const}$ фактически не накладывает никаких ограничений на значения, которые могут принимать аргументы ε_x и ε_y. Значит, в предыдущем соотношении ε_x и ε_y могут независимо принимать любые значения. Но слева стоит функция только ε_x, а справа — только ε_y. Равенство между ними возможно тогда и только тогда, когда отношения $\varphi'(\varepsilon_x)/\varphi(\varepsilon_x)$ и $\varphi'(\varepsilon_y)/\varphi(\varepsilon_y)$ равны одной и той же постоянной. Обозначив эту постоянную через $-\alpha$, получим

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} = -\alpha, \quad \text{или} \quad \frac{d\varphi(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = -\alpha d\varepsilon_x.$$

Интегрирование дает

$$\varphi(\varepsilon_x) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_x}, \quad \varphi(\varepsilon_y) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_y}, \quad \varphi(\varepsilon_z) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_z}, \qquad (72.3)$$

где A_1 — новая постоянная, значение которой будет определено ниже. Что касается постоянной α, то она должна быть положительной, так как в противном случае $\varphi(\varepsilon_x)$ неограниченно возрастала бы при неограниченном возрастании кинетической энергии ε_x, что физически невозможно.

5. Для функции распределения $f(\varepsilon) = f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ из (72.3) получаем

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \qquad (72.4)$$

причем $A = A_1^3$. Эта формула, отличающаяся исключительной простотой, и выражает максвелловский закон распределения скоростей. Для того чтобы придать ему окончательный вид, необходимо еще определить постоянные A и α. Для этого проще начать не с функции f, а с функции φ. Последняя функция в зависимости от скорости v_x представлена на рис. 52. Она тождественна с гауссовой кривой ошибок. Площадь элементарной полоски, заштрихованной на рисунке, дает вероятность того, что x-составляющая скорости молекулы лежит внутри интервала $(v_x, v_x + dv_x)$, а умноженная на N, она дает вероятное число молекул со скоростями в том же интервале. Функция $\varphi(v_x)$ должна быть нормирована условием

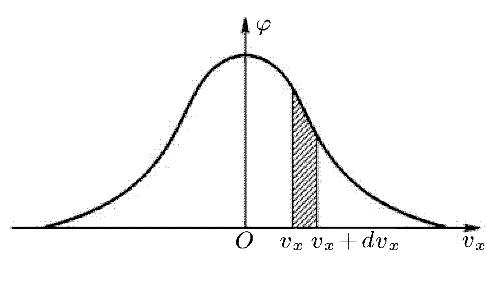


Рис. 52

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x)\, dv_x \equiv A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha m v_x^2}{2}\right) dv_x = 1. \tag{72.5}$$

Интегрирование в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ не означает, что в газе есть молекулы с бесконечно большими скоростями. В действительности при достаточно больших скоростях формулы (72.3) и (72.4) становятся неприменимыми. Кинетическая энергия молекулы ε не может превосходить кинетической энергии всего газа K. Поэтому при $\varepsilon > K$ формула (72.4) заведомо не имеет смысла. Но она становится неприменимой уже при много меньших значениях ε, когда перестают выполняться условия, накладываемые на элементы объема скоростного пространства $d\omega$, необходимые для введения самого понятия функции распределения (см. § 71, п. 3). Интегрирование в бесконечных пределах следует рассматривать только как вычислительный прием. Он возможен потому, что молекул со скоростями, удовлетворяющими условию $\alpha m v_x^2 \gg 1$, очень мало, и такие молекулы практически не вносят сколько-нибудь заметного вклада в нормировочный интеграл (72.5). Значение этого интеграла практически не изменится, если истинное распределение молекул по скоростям заменить экспоненциальными (72.3) не только в области его применимости, но и при больших скоростях, где оно не действовало. Это и сделано в формуле (72.5).

Введем в качестве переменной интегрирования величину $\xi = \sqrt{\alpha m / 2 v_x}$. Тогда условие (72.5) примет вид

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = 1. \tag{72.6}$$

Входящий сюда интеграл называется интегралом Пуассона. В курсах математического анализа доказывается, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = \sqrt{\pi}. \tag{72.7}$$

С использованием этого результата получаем

$$A_1 = \sqrt{m\alpha/2\pi}. \tag{72.8}$$

6. Задача свелась к вычислению одной только постоянной α. Для этого замечаем, что средняя кинетическая энергия $\langle\varepsilon_x\rangle$ теплового движения вдоль оси X выражается через функцию распределения φ соотношением

$$\langle\varepsilon_x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_x \varphi(\varepsilon_x)\, dv_x,$$

или более подробно

$$\langle\varepsilon_x\rangle = A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} \exp\left(-\frac{\alpha m v_x^2}{2}\right) dv_x.$$

Введем прежнюю переменную интегрирования ξ. Тогда получим

$$\langle\varepsilon_x\rangle = \frac{A_1}{\alpha}\sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Интегрированием по частям находим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2}\, d\xi = -\frac{1}{2}\,[\xi e^{-\xi^2}]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Первое слагаемое в правой части обращается в нуль, так как при $\xi \to \infty$ показательная функция $e^{-\xi^2}$ стремится к нулю быстрее, чем стремится к бесконечности любая степень ξ. В результате получаем

$$\langle\varepsilon_x\rangle = \frac{A_1}{2\alpha}\sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi,$$

или, учитывая (72.6), $\langle\varepsilon_x\rangle = (1/2)\alpha$. (Заметим, что для получения этого результата знания интеграла Пуассона (72.7) не требуется.) Но по определению кинетической температуры $\langle\varepsilon_x\rangle = (1/2)\Theta = (1/2)kT$. Это дает

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \tag{72.9}$$

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}, \qquad A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}. \tag{72.10}$$

В результате для функции распределения $\varphi(v_x)$ и $f(v)$ получаем

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_x}{kT}\right), \tag{72.11}$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \tag{72.12}$$

или более подробно

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \tag{72.13}$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \tag{72.14}$$

Это и есть окончательная формула, выражающая максвелловский закон распределения скоростей. Она применима не только к газам, но и к жидкостям и к твердым телам во всех случаях, когда еще можно пользоваться классическим способом описания движения.

ЗАДАЧИ

1. Применяя метод Максвелла, с помощью которого были выведены формулы (72.3), получить формулу (71.3), определяющую распределение частиц по ячейкам в демонстрационном опыте с доской Гальтона. С этой целью рассмотреть двухметровую доску Гальтона с ячейками, имеющими форму прямоугольных параллелепипедов, боковые грани которых параллельны координатным плоскостям XZ и YZ. Аналогичным путем получить закон ошибок Гаусса.

2. В законе ошибок Гаусса (71.4) выразить постоянную A через постоянную α.

Ответ. $A = \sqrt{\alpha/\pi}$.

3. Выразить через α среднюю и среднюю квадратичную ошибки при гауссовом законе распределения ошибок. Найти связь между этими ошибками.

Ответ.

$$\langle |x| \rangle = 1/\sqrt{\pi\alpha}, \quad \Delta_{\text{кв}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = 1/\sqrt{2\alpha}, \quad \Delta_{\text{кв}} = \sqrt{\pi/2}\,\langle |x| \rangle. \tag{72.15}$$

Непосредственное вычисление $\langle x^2 \rangle$ довольно кропотливо и требует большой затраты времени. Последняя формула сводит вычисление этой величины к вычислению $\langle |x| \rangle$, что значительно проще. Такой прием целесообразно применять, например, при обработке результатов наблюдения броуновского движения (см. § 64).

§ 73. Распределение молекул по абсолютным значениям скоростей. Средние скорости молекул

1. Функция $f(\varepsilon)$ имеет смысл *объемной плотности вероятности*, с которой изображающие точки молекулы газа распределены по пространству скоростей. Умноженная на полное число молекул N, она дает среднее, или вероятное, число изображающих точек в единице объема пространства скоростей.

Найдем теперь *распределение молекул газа по абсолютным значениям их скоростей*. Направления скоростей нас больше не интересуют. Надо найти вероятность того, что модуль скорости молекулы заключен между v и $v + dv$. Эту вероятность будем обозначать через $F(v)\,dv$. Умноженная на N, она дает вероятное число молекул dN с такими скоростями. Новая функция распределения $F(v)$ просто связана с ранее введенной функцией $f(\varepsilon)$. Будем откладывать от одной и той же точки 0 векторы скоростей всех молекул газа. Из них отберем векторы с длинами, заключенными между v и $v + dv$. Соответствующие скоростные точки лежат внутри бесконечно тонкого шарового слоя со средним радиусом v и толщиной dv. Объем этого слоя $d\omega = 4\pi v^2\,dv$. Объемная плотность $f(\varepsilon)$ внутри шарового слоя постоянна, так как она зависит только от модуля скорости v, но не от ее направления. Умножив ее на объем слоя $d\omega$, находим искомую вероятность $f(\varepsilon)\,d\omega = 4\pi v^2 f(\varepsilon)\,dv$. Но для той же вероятности ранее мы писали $F(v)\,dv$. Сравнивая оба выражения получаем

$$F(v) = 4\pi v^2 f(\varepsilon), \tag{73.1}$$

или окончательно

$$F(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \tag{73.2}$$

Значит,

$$dN = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) dv. \tag{73.3}$$

Ясно, что функция $F(v)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty F(v)\,dv = 1. \tag{73.4}$$

Этими формулами и решается поставленная задача.

2. График функции $F(v)$ представлен на рис. 53. Кривая $F(v)$ асимметрична и проходит через нуль в начале координат. Напротив, кривая $\varphi(v_x)$, как мы видели, симметрична и в начале координат проходит через максимум. Легко видеть, в чем причина этого различия. Выражение $\varphi(v_x)\,dv_x$ дает вероятность попадания молекулы в бесконечно тонкий плоский слой скоростного пространства между плоскостями $v_x = \text{const}$ и $v_x + dv_x = \text{const}$. Выражение $F(v)\,dv$ есть также вероятность попадания молекулы в бесконечно тонкий слой, но сферический, заключенный между двумя концентрическими сферами $v = \text{const}$ и $v + dv = \text{const}$. Если фиксировать толщину dv_x, то все

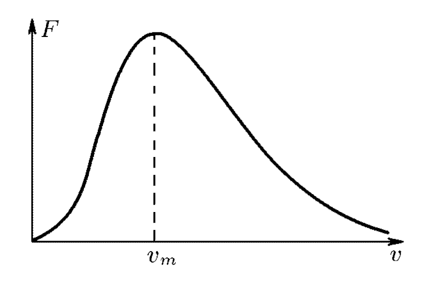


Рис. 53

плоские слои будут одинаковыми, каково бы ни было значение v_x. Естественно, что выражение $\varphi(v_x)\,dv_x$, а с ним и функция $\varphi(v_x)$ максимальны в центре, т. е. при $v_x = 0$. Напротив, при фиксированной толщине сферических слоев dv их объемы возрастают с возрастанием v благодаря наличию множителя $4\pi v^2$ в выражении $d\omega = 4\pi v^2 f(v)\,dv$. Ввиду этого положение максимума на кривой $F(v) = 4\pi v^2 f(v)$ определяется произведением конкурирующих множителей: монотонно убывающего $f(v)$ и монотонно возрастающего v^2.

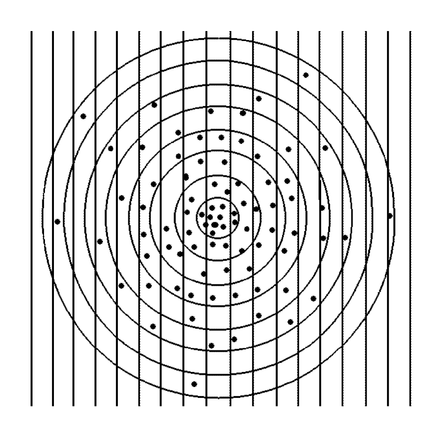


Рис. 54

Следующая аналогия полезна для уяснения указанного различия между функциями $\varphi(v_x)$ и $F(v)$. Допустим, что производится стрельба по мишеням. Попадание пули в то или иное место мишени есть случайное событие, а потому распределение пробоин в мишени подчиняется законам случая. Если мишень разделить на одинаковые вертикальные полоски (рис. 54), то, как и в опыте с доской Гальтона, распределение вероятности попадания в них представится симметричной кривой $\varphi(x)$. Если же мишень разделить на кольца равной толщины, то площади их будут возрастать с возрастанием радиуса, а распределение вероятности попадания в кольца представится асимметричной кривой, напоминающей кривую рис. 53.

3. Скорость, при которой функция $F(v)$ максимальна, называется *наиболее вероятной скоростью*. Будем обозначать ее через v_m. Для нахождения v_m величину F лучше рассматривать как функцию аргумента v^2. Дифференцируя (73.2) по указанному аргументу и приравнивая результат нулю, получим

$$\frac{d}{dv^2}\left[v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\right] = \left[1 - \frac{mv^2}{2kT}\right] \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0,$$

откуда

$$v \equiv v_m = \sqrt{2kT/m}. \tag{73.5}$$

Средняя, или средняя арифметическая, скорость молекулы определяется обычной формулой

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N}\int v\,dN = \int_0^\infty vF(v)\,dv.$$

Подставляя сюда значение $F(v)$ и интегрируя, получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = v_m\sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1{,}13\,v_m. \tag{73.6}$$

Добавим сюда еще среднюю квадратичную скорость, определяющую среднюю кинетическую энергию молекулы $(1/2)m\langle v^2\rangle = (1/2)mv_{\text{кв}}^2 = (3/2)kT$ (см. § 62). Эта скорость

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{3kT/m} \approx 1{,}22\, v_m. \tag{73.7}$$

Эти три скорости отличаются друг от друга числовыми множителями порядка единицы, причем $v_{\text{кв}} > \langle v\rangle > v_m$. Поэтому каждая из них может быть использована для общего представления о скоростях теплового движения молекул.

ЗАДАЧИ

1. Написать выражение для среднего числа dN молекул газа, кинетические энергии которых заключены между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$.

Ответ. $dN = 2\pi N(\pi kT)^{-3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon.$

2. Найти среднее значение обратной величины скорости молекулы в газе.

Ответ. $\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} = \frac{4}{\pi\langle v\rangle}.$

3. Найти среднее число молекул, компоненты скорости которых, параллельные некоторой оси, лежат в интервале $(v_\parallel, v_\parallel + dv_\parallel)$, а модули перпендикулярной составляющей скорости заключены между $v_\perp$ и $v_\perp + dv_\perp$.

Решение. Искомое число молекул dN равно среднему числу скоростных точек в элементе объема пространств скоростей, заключенном между двумя коаксиальными цилиндрами радиусов $v_\perp$ и $v_\perp + dv_\perp$ и высоты $dv_\parallel$. Объем этого элемента равен $d\omega = 2\pi v_\perp\, dv_\perp\, dv_{\text{л}}$, а среднее число скоростных точек в нем

$$dN = f\,d\omega = 2\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)v_\perp\, dv_\perp\, dv_\parallel.$$

4. В диоде электроны, эмитируемые накаленным катодом, попадают в задерживающее поле анода. До анода доходят лишь достаточно быстрые электроны. Считая, что тепловые скорости эмитируемых электронов (вышедших из катода) распределены по закону Максвелла с температурой $T = 1150$ К, определить долю электронов α, преодолевающих задерживающий потенциал: 1) $V = 0{,}2$ В; 2) $V = 0{,}4$ В. Катодом является тонкая прямолинейная нить, натянутая по оси цилиндрического анода.

Ответ. $\alpha = \exp(-eV/kT)$, где e — заряд электрона (по абсолютной величине);

1) $\alpha = 13{,}4\,\%$; 2) $\alpha = 1{,}8\,\%$.

§ 74. Другое доказательство закона распределения скоростей Максвелла. Принцип детального равновесия

1. Пусть в отсутствие силовых полей газ находится в закрытом сосуде, стенки которого поддерживаются при постоянной температуре. Если в какой-либо момент времени в газе создать какое угодно распределение скоростей между молекулами, то в результате столкновений

молекул между собой и со стенками сосуда установится такое статистической распределение молекул по скоростям, которое уже не будет меняться при дальнейших столкновениях. На этом основано второе доказательство закона распределения скоростей, данное Максвеллом. Оно существенно отличается от первого доказательства, приведенного нами в § 72, в котором представление о столкновениях совсем не используется. Мы приводим второе доказательство Максвелла главным образом потому, что в основе его лежит *принцип детального равновесия* — положение, имеющее самостоятельное значение и играющее большую роль в различных разделах физики. Будем считать, что молекулы при столкновениях ведут себя как идеально твердые и упругие шары. Такое предположение сильно упрощает доказательство, хотя оно и не является обязательным.

2. Рассмотрим две группы молекул, скоростные точки которых лежат в элементах объема $d\omega$ и $d\omega_1$ пространства скоростей с центрами в точках $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_1$ соответственно. Если N — общее число молекул в сосуде, то средние числа молекул в рассматриваемых группах будут $dN = Nf(\mathbf{v})\,d\omega$ и $dN_1 = Nf(\mathbf{v}_1)\,d\omega_1$. Рассмотрим столкновение молекул первой группы с молекулами второй группы и притом такие, у которых линия центров (т. е. прямая, соединяющая центры шаров в момент столкновения) имеет какое-то фиксированное направление в пространстве, точнее, лежит в пределах бесконечно малого телесного угла $d\Omega$ с фиксированным направлением его оси. Среднее число таких *«прямых»* столкновений будет пропорционально произведению $dN\,N_1$, а с ним и произведению $f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)\,d\omega\,d\omega_1$.

В результате каждого «прямого» столкновения скорости $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_1$ сталкивающихся молекул изменяются и переходят в $\mathbf{v}'$ и $\mathbf{v}_1'$ соответственно. Изображающие точки молекул первой группы перейдут из элемента объема $d\omega$ в элемент объема $d\omega'$ пространства скоростей с центром в точке $\mathbf{v}'$; изображающие точки молекул второй группы перейдут соответственно в элемент объема $d\omega_1'$ с центром в точке $\mathbf{v}_1'$. При столкновении молекулы обмениваются нормальными скоростями, т. е. скоростями, параллельными линии центров; их касательные скорости, т. е. скорости, перпендикулярные к линии центров, остаются без изменения. Если линию центров принять за ось X, то $v_x' = v_{1x}$, $v_{1x}' = v_x$. Отсюда $dv_x' = dv_{1x}$, $dv_{1x}' = dv_x$, а потому $dv_x' dv_{1x}' = dv_x\,dv_{1x}$. Мы видим, что в результате столкновения произведение $dv_x\,dv_{1x}$ остается неизменным, хотя dv_x и dv_{1x} могут изменяться. А так как поперечные размеры объемов $d\omega$ и $d\omega_1$ не меняются, то произведение $d\omega\,d\omega_1$ также остается неизменным:

$$d\omega\,d\omega_1 = d\omega'\,d\omega_1'. \tag{74.1}$$

3. Назовем *обратными* такие столкновения, которым соответствует то же самое направление линии центров и которые переводят скоростные точки сталкивающихся молекул из элементов объема $d\omega'$ и $d\omega_1'$ в исходные элементы $d\omega$ и $d\omega_1$ соответственно. Нетрудно найти по заданным прямым столкновениям обратные. На рис. 55 *а* и *б*

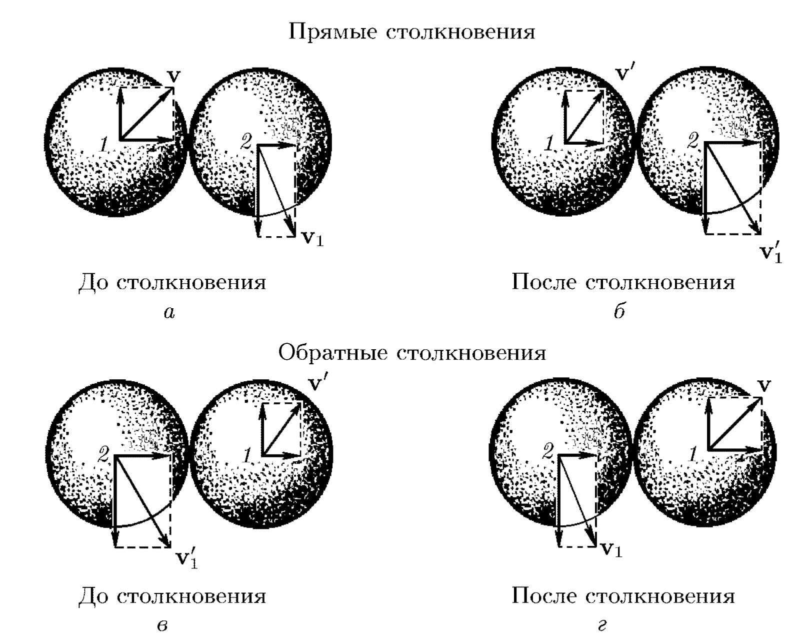


Рис. 55

изображены скорости молекул *1* и *2* до и после столкновения. Эти столкновения будем рассматривать как прямые. Скорости молекул после столкновения легко найти, если все скорости разложить на нормальные и касательные компоненты. Переставим теперь местами молекулы *1* и *2* и допустим, что перед столкновением они имели скорости $\mathbf{v}'$ и $\mathbf{v}_1'$ (рис. 55 *в*). Теперь молекула *2* становится ударяющей, а молекула *1* — ударяемой. Построив скорости после столкновения (рис. 55 *г*), найдем, что они примут исходные значения $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_1$. Таким образом, столкновения 55 *в* являются обратными по отношению к столкновениям 55 *а* и наоборот.

Число обратных переходов скоростных точек из элементов объема $d\omega'$ и $d\omega_1'$ скоростного пространства в элементы $d\omega$ и $d\omega_1$ того же пространства пропорционально $f(\mathbf{v}')f(\mathbf{v}_1')\,d\omega' d\omega_1'$ или ввиду соотношения (74.1) $f(\mathbf{v}')f(\mathbf{v}_1')\,d\omega\,d\omega_1$. Из соображений симметрии следует, что коэффициент пропорциональности один и тот же для прямых и обратных переходов. Каждое прямое столкновение уводит скоростную точку из элемента объема скоростного пространства $d\omega$, каждое обратное столкновение вводит в тот же объем какую-то другую скоростную точку. Увеличение среднего числа скоростных точек в элементе $d\omega$ в течение какого-то промежутка времени t в результате прямых и обратных столкновений рассматриваемого типа пропорционально

$$dZ \sim [f(\mathbf{v}')f(\mathbf{v}_1') - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)]\,d\omega\,d\omega_1. \qquad (74.2)$$

Прежде чем идти дальше, заметим, что для доказательства соотношения (74.2) можно было бы и не пользоваться моделью твердых упругих шаров. Вместо этого можно было бы построить доказательство на основе общих свойств симметрии, которые свойственны законам механики. Поэтому дальнейшие рассуждения не зависят от специальных предположений относительно формы молекулы и сил, действующих между ними.

4. Потребуем теперь, чтобы среднее число скоростных точек в элементе объема скоростного пространства $d\omega$ не изменялось в течением времени, несмотря на столкновения. В выражении (74.2) скорость $\mathbf{v}$ следует считать фиксированной (точнее, конец вектора $\mathbf{v}$ должен лежать в пределах $d\omega$). Напротив, скорости $\mathbf{v}_1$ и направления линии центров могут быть какими угодно. Скорости $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}'_1$ однозначно определяются заданием $\mathbf{v}_1$ и направления линии центров. Среднее приращение числа скоростных точек в элементе $d\omega$ за рассматриваемый промежуток времени найдется суммированием выражения (74.2) по всем возможным значениям скорости $\mathbf{v}_1$ и всем возможным направлениям линии центров. Чтобы среднее число скоростных точек в $d\omega$ не изменялось в результате столкновений, необходимо и достаточно, чтобы указанная сумма обращалась в нуль. Однако в состоянии хаоса, которым характеризуется тепловое движение молекул, надо потребовать большего. Надо, чтобы обращалась в нуль не только сумма в целом, но и каждое слагаемое (74.2) в отдельности. Смысл этого требования состоит в том, что *в газе в состоянии хаотического движения должны компенсировать друг друга всякие два противоположно направленные процесса. Скорости таких противоположно направленных процессов должны быть одинаковыми.* Это положение называется *принципом детального равновесия.* Если бы оно не выполнялось, то тепловое движение молекул в какой-то мере утратило бы беспорядочный характер и приобрело бы черты, свойственные упорядоченному движению. Принцип детального равновесия, разумеется, справедлив не только для газов, но и *для любых систем в состоянии полного хаоса.*

5. Следующий пример, принадлежащий Я. И. Френкелю (1894–1952), уясняет, почему установившееся хаотическое состояние является не просто состоянием статистического равновесия, а состоянием *детального статистического равновесия.* Пусть население какой-либо страны сосредоточено в городах, попарно связанных между собой железными дорогами. Жители путешествуют по этим дорогам, переезжая из города в город, причем среднее число жителей в каждом городе остается неизменным. Можно ли на основании этого утверждать, что среднее число жителей, переезжающих из одного произвольного города A в другой произвольный город B, равно среднему числу жителей, переезжающих в обратном направлении из B в A? Иными словами, можно ли утверждать, что рассматриваемое статистическое равновесие будет детальным? Нет, этого утверждать нельзя. Например, если число городов три — A, B и C, то постоянство числа жителей в каждом из них можно обеспечить путем движения пассажиров по замкнутому пути: из A в B, из B в C, из C в A и т. д. Однако такое перемещение населения не совместимо с представлением о хаотичности статистического равновесия, исключающей какое бы то ни было упорядоченное движение, в том числе

и круговое. Дополняя пример Френкеля, допустим, что путешествия жителей не являются целенаправленными, а совершенно случайными. Пусть, например, житель города A, отправляясь в путешествие, бросает монету. Выпадение герба или решки решит, в какой город ему ехать — в B или C. Так же поступает каждый житель городов B и C. Тогда неизменность среднего числа жителей в каждом из городов будет поддерживаться через детальное равновесие: число пассажиров, переезжающих в каком-либо направлении, в среднем будет равно числу пассажиров, едущих в обратном направлении.

6. Покажем теперь, как из принципа детального равновесия выводится максвелловский закон распределения скоростей. Надо потребовать, чтобы обращалось в нуль выражение в квадратных скобках формулы (74.2). При этом надо принять во внимание, что функция $f(\mathbf{v})$ может зависеть не от самой скорости $\mathbf{v}$, а от кинетической энергии ε. Это приводит к уравнению

$$f(\varepsilon')f(\varepsilon_1') = f(\varepsilon)f(\varepsilon_1), \tag{74.3}$$

или

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_1')} \tag{74.3a}$$

при дополнительном условии

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1',$$

которое выражает закон сохранения энергии при столкновении. Для нахождения вида функции $f(\varepsilon)$ рассмотрим такие изменения аргументов, при которых ε_1 и ε_1' постоянны, а потому постоянна и разность $\varepsilon' - \varepsilon$. Тогда из уравнения (74.3) получаем

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \mathrm{const} \tag{74.4}$$

при условии

$$\varepsilon' - \varepsilon = C = \mathrm{const},$$

где постоянная C может иметь любые значения. С аналогичным уравнение мы сталкивались в § 72. Только вместо частного $f(\varepsilon')/f(\varepsilon)$ там стояло произведение $f(\varepsilon')f(\varepsilon)$, а вместо разности $\varepsilon' - \varepsilon$ — сумма $\varepsilon' + \varepsilon$. Но для применимости метода решения это несущественно. Поступая, как и раньше, находим

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon},$$

т. е. максвелловский закон распределения скоростей.

7. Небольшое изменение в рассуждении приводит также к теореме о равномерном распределении средней кинетической энергии между различными молекулами газа. Рассмотрим для простоты смесь двух газов. Величины, относящиеся к одному из газов, будем снабжать нижним индексом 1, величины, относящиеся к другому газу — оставлять без индекса. Детальное равновесие должно иметь место по отношению к любым процессам, в том числе и к процессам столкновений между одинаковыми молекулами. Поэтому к каждому газу в отдельности

применимы рассуждения, приведенные выше. Из них следует, что функции распределения для обоих газов должны иметь вид

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \quad f_1(\varepsilon_1) = A_1 e^{-\alpha_1\varepsilon_1}. \tag{74.5}$$

Постоянными α и α_1 определяются средние кинетические энергии молекул газа. Поэтому для доказательства теоремы о равномерном распределении кинетической энергии достаточно показать, что $\alpha = \alpha_1$. С этой целью рассмотрим столкновение молекул первого газа с молекулами второго газа и применим к ним принцип детального равновесия. Нетрудно показать (см. п. 8 этого параграфа), что соотношение (74.1) сохраняет силу и для таких столкновений. Далее надо принять во внимание, что относительные скорости в прямых и обратных столкновениях одинаковы по величине. На основании этих двух фактов можно утверждать, что средние числа прямых и обратных столкновений пропорциональны соответственно $f(\mathbf{v})f_1(\mathbf{v}_1)$ и $f(\mathbf{v}')f_1(\mathbf{v}'_1)$ с одним и тем же коэффициентом пропорциональности. Поэтому принцип детального равновесия приводит к уравнению

$$f(\varepsilon)f_1(\varepsilon_1) = f(\varepsilon')f_1(\varepsilon'_1).$$

Подставляя сюда выражения (74.5), получим

$$\alpha(\varepsilon - \varepsilon') = \alpha_1(\varepsilon'_1 - \varepsilon_1).$$

С учетом закона сохранения энергии $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1$, или $\varepsilon - \varepsilon' = \varepsilon'_1 - \varepsilon_1$, отсюда находим $\alpha = \alpha_1$.

8. В заключении остановимся на смысле и доказательстве соотношения (74.1) для столкновения шаров с различными массами m и m_1. Рассмотрим сначала частный случай, когда шары движутся вдоль линии центров. Тогда состояние движения в каждый момент времени может быть охарактеризовано импульсом первого шара p и импульсом второго шара p_1. Геометрически такое состояние можно представить на плоскости изображающей точкой A, прямоугольными координатами которой являются числа p и p_1 соответственно. После столкновения изображающая точка переместится в новое положение A' с координатами p' и p'_1. На основании законов сохранения импульса и энергии

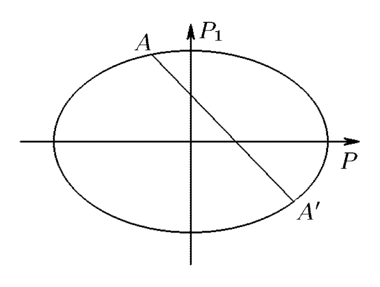


Рис. 56

$$p + p_1 = p' + p'_1, \tag{74.6}$$

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m_1} = \frac{p'^2}{2m} + \frac{p_1'^2}{2m_1} = E. \tag{74.7}$$

Отсюда видно, что A' лежит в точке пересечения прямой (74.6), наклоненной под углом 135° к оси абсцисс, и эллипса с полуосями $\sqrt{2mE}$ и $\sqrt{2m_1E}$, причем обе эти линии пересекаются также и в точке A (рис. 56). Используя это, легко найти геометрическим построением положение точки A', если известно положение точки A.

Допустим теперь, что импульсы шаров до столкновения изменены, т. е. изменилось положение изображающей точки A, но направление линии цент-

ров осталось неизменным. Тогда изменится и положение изображающей точки A'. Но всегда положение A' однозначно определится, если известно положение A. Пусть точки A могут занимать любое положение в пределах произвольной области D. Тогда точки A' расположатся в пределах некоторой другой области, которую мы обозначим через D'. Докажем, что площади областей D и D' равны между собой. Это утверждение является частным случаем весьма общей теоремы аналитической механики, известной под названием *теоремы Лиувилля* (1809–1882) и играющей важную роль в статистической механике.

Достаточно доказать наше утверждение для бесконечно малой области D произвольной формы, так как из таких бесконечно малых областей можно составить любую область конечного размера. Возьмем два бесконечно близких подобных эллипса типа (74.7), отличающихся друг от друга значением энергии E. Пересечем их двумя бесконечно близкими прямыми, наклоненными под углом 135° к оси абсцисс. В пересечении образуются два бесконечно малых параллелограмма, заштрихованных на рис. 57. Один из этих параллелограммов примем за область D, другой — за область D'. Высоты этих параллелограммов, перпендикулярные к прямой AA', будут одинаковы, как это ясно из построения. Будут равны также и основания AA_1 и $A'A'_1$. В этом легче всего убедиться, заметив, что наши подобные эллипсы могут быть получены из двух концентрических окружностей путем их равномерного растяжения или сжатия вдоль горизонтальной или вертикальной оси в одно и то же число раз.

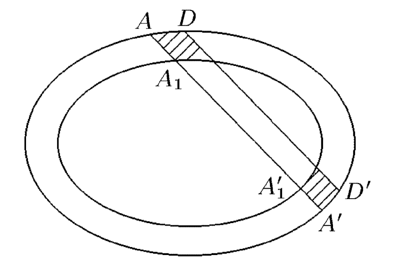


Рис. 57

До деформации длины сторон AA_1 и $A'A'_1$ были равны, как это следует из геометрических свойств круга. Это равенство сохранится и после деформации, так как при однородном одностороннем растяжении и сжатии длины параллельных отрезков изменяются в одинаковое число раз. Этим доказано равенство оснований, а следовательно, и площадей параллелограммов D и D'. Заметим, что форма самих параллелограммов D и D', вообще говоря, разная.

Не представляет труда обобщить доказанную теорему на случай, когда сталкивающиеся шары имеют не только составляющие скорости вдоль линии центров, но и поперечные скорости, к ней перпендикулярные. Доказательство применимо и в этом случае, так как поперечные скорости при столкновении не изменяются. Только вместо двумерных областей D и D' появятся соответствующие области в *шестимерном пространстве*. Теорема состоит в том, что объемы этих шестимерных областей одинаковы. Наконец, все рассуждения останутся верными, если импульсы p и p_1 заменить соответствующими им скоростями.

§ 75. Среднее число молекул, сталкивающихся со стенкой сосуда

1. Среднее число ударов молекул о стенку сосуда в единицу времени можно оценить следующим простым способом. Пусть n — среднее число молекул в единице объема. Рассмотрим на стенке сосуда элементарную площадку dS и введем прямоугольную координатную

систему XYZ (рис. 58). Ось X направим по нормали к площадке dS, а оси Y и Z расположим в плоскости, перпендикулярной к этой нормали. Введем два упрощающих предположения: 1) скорости всех молекул одинаковы по модулю; 2) молекулы движутся только параллельно координатным осям, а именно так, что одна шестая всех молекул движется в положительном направлении оси X, одна шестая — в отрицательном, и аналогично для осей Y и Z. При таких упрощениях с площадкой dS будут сталкиваться только молекулы, движущиеся к стенке, т. е. в положительном направлении оси X. Число таких молекул в единице объема $n_x = (1/6)n$. За время dt с площадкой dS столкнутся все молекулы рассматриваемой группы, которые лежат внутри цилиндра с основанием dS и высотой $v\,dt$. Число молекул в этом цилиндре, движущихся к стенке, равно $dz = n_x vS\,dt = (1/6)nvS\,dt$. Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой, будет

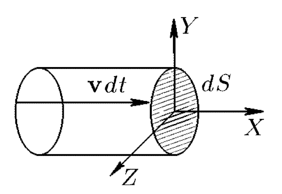


Рис. 58

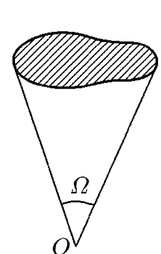


Рис. 59

$$z = \frac{1}{6}\,nv. \qquad (75.1)$$

2. Найдем теперь точное выражение для среднего числа ударов z. В газе в состоянии покоя все направления скоростей молекул равновероятны, т. е. распределены в пространстве изотропно. Найдем среднее число N_Ω молекул, направления скоростей которых лежат в пределах телесного угла Ω (рис. 59). Так как телесный угол, охватывающий все направления в пространстве, равен 4π, то ввиду указанной изотропии

$$N_\Omega = \frac{N}{4\pi}\,\Omega, \qquad (75.2)$$

где N — общее число молекул. В частности, для бесконечно малого телесного угла

$$dN = \frac{N}{4\pi}\,d\Omega. \qquad (75.3)$$

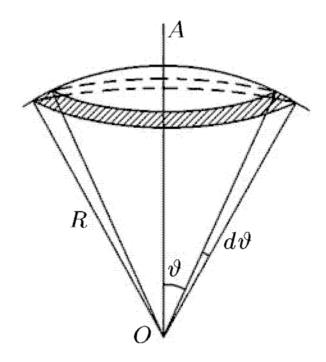


Рис. 60

Пользуясь формулой (75.3), определим среднее число молекул dN, скорости которых образуют с некоторым фиксированным направлением OA (рис. 60) углы, лежащие между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$. Для этого опишем сферу радиуса R с центром в точке O и построим два прямых круговых конуса с общей осью OA, образующие которых составляют с этой осью углы ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Конусы вырежут на сфере кольцевую полоску, заштрихованную на рис. 60. Площадь полоски равна $dS = 2\pi R^2 \sin\vartheta\, d\vartheta$. Она видна из точки O под

телесным углом $d\Omega = dS/R^2 = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$. Подставляя это значение в формулу (75.3), получим

$$dN = \frac{N}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta. \tag{75.4}$$

Теперь легко найти выражение для z. Внешнюю нормаль к стенке примем за ось X (рис. 61). Угол между осью X и скоростью молекулы обозначим через ϑ. Сначала предположим, что скорости всех молекул одинаковы по величине, а их направления распределены изотропно. Выделим группу молекул с x-компонентами скоростей между v_x и $v_x + dv_x$. Чтобы удариться о стенку, молекулы должны лететь к ней, а потому должно быть $v_x > 0$. Пусть dn — число таких молекул в единице объема. Число ударов о квадратный сантиметр стенки, производимых молекулами выделенной группы в одну секунду, равно $dz = dn\, v_x = v\cos\vartheta\, dn$. В этом легко убедиться, если произвести еще более детальную сортировку молекул по скоростям. Надо выделить молекулы с определенным направлением скорости и на площадке dS построить косой параллелепипед с боковой стороной $\mathbf{v}\, dt$, как указано на рис. 61. Число ударов выделенных молекул о площадку dS за время dt найдется, если их концентрацию умножить на объем параллелепипеда $dS v_x\, dt$. Затем надо просуммировать по всем параллелепипедам, имеющим разные направления боковых сторон, но общую высоту $v_x\, dt$. Разделив результаты на dt, мы и придем к выражению $dz = v\cos\vartheta\, dn$. Поскольку молекулы из числа dn характеризуются общими значениями v и v_x, они движутся под определенным углом к оси X. Точнее, это молекулы, скорости которых образуют с направлением оси X углы между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. По формуле (75.4) $dn = (1/2)n\sin\vartheta\, d\vartheta$, а потому

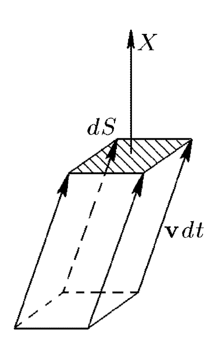


Рис. 61

$$dz = \frac{1}{2}\, nv \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta.$$

Интегрируя это выражение по всем молекулам, летящим к стенке, т. е. в пределах от $\vartheta = 0$ до $\vartheta = \pi/2$, получим

$$z = \frac{1}{4}\, nv.$$

Не составляет труда обобщить этот результат на случай, когда скорости молекул не одинаковы по величине, но их направления по-прежнему распределены изотропно. Разобьем все молекулы на группы со скоростями $v_1, v_2, \ldots, v_s$. Пусть $n_1, n_2, \ldots, n_s$ означают числа таких молекул в единице объема. Очевидно,

$$z = \frac{1}{4} \sum n_i v_i.$$

По определению среднего

$$\langle v\rangle = \frac{1}{n}\sum n_i v_i,$$

а потому

$$z = \frac{1}{4}\, n\langle v\rangle. \tag{75.5}$$

При максвелловском распределении скоростей для $\langle v\rangle$ следует воспользоваться выражением (73.6). Это дает

$$z = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \tag{75.6}$$

3. Таким образом, отличие приближенной формулы (75.1) от точной (75.5) состоит в том, что вместо коэффициента $1/6$ надо брать коэффициент $1/4$. На самом деле различие еще меньше. Действительно, чтобы значение кинетической энергии газа получилось правильным, под v в формуле (75.1) следует понимать среднюю квадратичную скорость, связанную с $\langle v\rangle$ соотношением $\langle v_{\text{кв}}\rangle = 1{,}08\,\langle v\rangle$.

В рассмотренной задаче получение точного выражения (75.5) не представляло большого труда. Но, как правило, задачи, которые приходится ставить и решать в кинетической теории газов, очень сложны. Их точные и строгие решения получить очень трудно и часто даже невозможно. Поэтому очень большое значение приобретают соотношения оценочного характера. При их выводе вводятся упрощающие предположения, сильно облегчающие вычисления и в то же время не затрагивающие существенные черты явлений. Обычно такого рода оценочные соотношения отличаются от точных выражений малосущественными числовыми множителями порядка единицы. Метод оценок в дальнейшем нами будет широко применяться.

4. С помощью формулы (75.6) можно оценить среднее число молекул, вылетающих в одну секунду при испарении с единицы поверхности жидкости или твердого тела, граничащей с вакуумом. Для этого сначала рассмотрим случай, когда тело граничит со своим насыщенным паром. При наличии пара идет не только испарение, но и обратный процесс конденсации молекул пара, летящих к поверхности тела. Молекулы, летящие из тела в область, занятую паром, или обратно, могут претерпеть отражение на границе тел. Но при оценках этим эффектом можно пренебречь. Если пар насыщенный, то имеет место детальное равновесие, при котором каждому потоку испаряющихся молекул от тела соответствует равный и противоположно направленный поток молекул пара к телу. Но среднее число молекул пара, ударяющихся о единицу поверхности тела, дается выражением (75.6). Таково же будет и среднее число молекул, вылетающих ежесекундно с единицы поверхности тела. Это число не изменится, если весь пар над телом удалить, так как оно зависит только от состояния самого тела, а не от состояния окружающей среды. Под n в формуле (75.6) следует понимать число молекул насыщенного пара в единице объема. На этом

основан метод измерения давления насыщенных паров тугоплавких металлов (см. задачу 10 к этому параграфу).

ЗАДАЧИ

1. Число ударов молекул о квадратный сантиметр стенки в одну секунду можно представить интегралом $z = n\int v_x\varphi(v_x)\,dv_x$, где интегрирование производится по всем молекулам, летящим к стенке. (Предполагается, что стенка перпендикулярна к оси X.) Убедиться непосредственным расчетом, что при максвелловском распределении скоростей этот интеграл приводится к выражению (75.6).

2. В тонкостенном сосуде объема V, стенки которого поддерживаются при постоянной температуре, находится идеальный газ. Сосуд помещен в вакуум. Как будет меняться с течением времени концентрация молекул n газа внутри сосуда, если в его стенке сделать очень малое отверстие площади S [1])?

Решение. Если отверстие S очень мало, то распределение скоростей исказится очень мало, т. е. останется изотропным и максвелловским. По формуле (75.5) получаем

$$d(Vn) = -\frac{1}{4}\,Sn\langle v\rangle\,dt.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$n = n_0\,e^{-t/\tau}, \quad \text{где} \quad \tau = 4V/S\langle v\rangle.$$

3. Откачанный тонкостенный сосуд, стенки которого поддерживаются при постоянной температуре, погружен в атмосферу идеального газа с постоянной концентрацией молекул n_0, поддерживаемого при той же температуре. Как будет меняться с течением времени концентрация молекул газа внутри сосуда, если в его стенке сделать очень маленькое отверстие?

Ответ. $n = n_0(1 - e^{-t/\tau})$. Обозначения такие же, как и в предыдущей задаче.

4. Полностью эвакуированный герметический сосуд помещен в атмосферу, состоящую из смеси двух газов, молекулярные веса которых относятся как 1 : 4, а отношение концентраций (т. е. чисел молекул в единице объема) равно α. Смесь газов вне сосуда поддерживается при постоянных давлении и температуре. В стенке сосуда оказалось малое отверстие, через которое оба газа начали медленно натекать в сосуд. Определить максимальное и минимальное значения отношения концентрации легкого к концентрации тяжелого компонентов газовой смеси в сосуде и моменты времени, когда достигаются эти значения.

Решение. Поступая, как в задачах 1 и 2, для отношения концентраций легкого и тяжелого компонентов внутри сосуда найдем выражение

$$\beta = \alpha\,\frac{1 - e^{-t/\tau_1}}{1 - e^{-t/\tau_2}},$$

где индекс 1 относится к легкому, а индекс 2 — к тяжелому компонентам. Времена τ_1 и τ_2 связаны соотношением $\tau_2/\tau_1 = 2$. Учитывая это, найдем,

[1]) В задачах 2, 3, 4, 5, 7, 8 предполагается, что размеры отверстия и толщина стенки малы по сравнению с длиной свободного пробега (см. § 86 и 95).

что производная $d\beta/dt$ обращается в нуль, когда

$$e^{-t/\tau_2} = \sqrt{2} - 1$$

и, следовательно, когда $\beta = \alpha\sqrt{2}$. Однако этому случаю соответствует не максимум и не минимум на кривой $\beta = \beta(t)$, а точка перегиба. Максимальное и минимальное значения величина β принимает на концах временного интервала $(0, \infty)$. При $t = 0$ получается максимум $\beta_{\text{макс}} = \alpha\tau_2/\tau_1 = 2\alpha$, при $t = \infty$ — минимум $\beta_{\text{мин}} = \alpha$.

5. Полностью эвакуированный тонкостенный герметический сосуд помещен в атмосферу кислорода, поддерживаемого при постоянной температуре и невысоком давлении P. В стенке сосуда оказалось малое отверстие, через которое окружающий кислород стал натекать в сосуд. Через час давление газа в сосуде повысилось от нуля до $P/2$. Какое давление было бы в том же сосуде через то же время, если бы после откачки сосуд был помещен в атмосферу водорода при тех же давлении и температуре?

Ответ. $(15/16)P$.

6. Найти полную кинетическую энергию E молекул идеального одноатомного газа, ударяющихся о квадратный сантиметр стенки в единицу времени.

Ответ. $E = (1/8)mn\langle v^3\rangle$. Для максвелловского распределения

$$E = n\sqrt{\frac{2k^3T^3}{m\pi}} = \frac{1}{16}\,nm\pi\langle v\rangle^3.$$

7. В тонкостенном сосуде, помещенном в вакууме, имеется очень маленькое отверстие, на которое извне направляется параллельный пучок одноатомных молекул, летящих с одной и той же скоростью v_0, перпендикулярной к площади отверстия. Концентрация молекул в пучке равна n_0. Найти в установившемся равновесном состоянии среднюю скорость $\langle v\rangle$, концентрацию молекул n и температуру T газа в сосуде.

Решение. Из-за столкновений молекул со стенками сосуда и между собой внутри сосуда устанавливается максвелловское распределение скоростей. Условия сохранения числа частиц и кинетической энергии газа в сосуде имеют вид

$$n_0v_0 = \frac{1}{4}\,n\langle v\rangle, \quad \frac{1}{2}\,n_0mv_0^3 - \frac{1}{16}\,nm\pi\langle v\rangle^3.$$

Используя их, а также формулу (73.6), находим

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,v_0, \quad n = n_0\sqrt{8\pi}, \quad T = \frac{mv_0^2}{4k}.$$

8. В тонкостенном сосуде, содержащем одноатомный идеальный газ при температуре T, имеется очень маленькое отверстие, через которое молекулы вылетают в вакуум. Определить среднее значение $\langle\varepsilon\rangle$ кинетической энергии вылетевшей молекулы в предположении, что за время опыта изменения числа молекул и температуры газа в сосуде пренебрежимо малы.

Ответ. $\langle\varepsilon\rangle = 2kT$.

9. Определить, какая часть молекул идеального газа, столкнувшихся со стенкой сосуда за определенное время (например, за одну секунду), имеет кинетическую энергию, превосходящую ε.

Ответ. $\alpha = (1 + \varepsilon/kT)e^{-\varepsilon/kT}$.

10. Вольфрамовая нить, испаряясь в высокий вакуум при температуре $T = 2000$ К, уменьшается в весе, как показали измерения, со скоростью $q = 1{,}14 \cdot 10^{-13}$ г/(с · см). Оценить давление насыщенного пара вольфрама при этой температуре.

Решение. На основании изложенного в п. 4 этого параграфа скорость испарения дается формулой

$$q = \frac{1}{4}\, nm\langle v\rangle,$$

где n — концентрации атомов насыщенного пара вольфрама. Его давление будет

$$P = \frac{1}{3}\, nm\langle v^2\rangle = \frac{4}{3}\, q\, \frac{\langle v^2\rangle}{\langle v\rangle}.$$

При максвелловском распределении

$$\frac{\langle v^2\rangle}{\langle v\rangle} = 3\sqrt{\frac{\pi kT}{8m}} = 3\sqrt{\frac{\pi RT}{8A}},$$

где A — атомный вес, равный для вольфрама 184. Окончательно получаем

$$P = q\sqrt{2\pi RT/A}.$$

Подставив сюда числовые значения, найдем для давления насыщенных паров вольфрама при $T = 2000$ К, $P = 8{,}6 \cdot 10^{-9}$ дин/см^2 $= 6{,}4 \cdot 10^{-12}$ мм рт. ст. Ввиду малости этой величины ее трудно измерить прямым методом.

§ 76. Опытная проверка закона распределения скоростей Максвелла

1. Одна из первых проверок закона распределения скоростей Максвелла была осуществлена Ричардсоном (1879–1959) в 1921 г. Если раскаленная поверхность металла граничит с вакуумом, то она испускает электроны. Это явление называется *термоэлектронной эмиссией* и имеет разнообразнейшие научно-технические применения. В состоянии статического равновесия над поверхностью металла образуется насыщенный пар из электронов. Ричардсон показал экспериментально, что распределение скоростей электронов пара подчиняется закону Максвелла. Это объясняется тем, что при малой концентрации электронов над поверхностью металла электронный пар может рассматриваться классически, так как температура вырождения, вычисленная по формуле (71.8), значительно ниже температуры электронного газа (равной температуре металла). Обратное соотношение, как было показано в § 71, имеет место для электронов внутри самого металла. Здесь электронный газ вырожден и поэтому должен рассматриваться как квантовая система. Максвелловское распределение для него не справедливо и должно быть заменено *распределением Ферми–Дирака* (см. § 82).

2. Для целей нашего курса основной интерес представляет проверка закона распределения скоростей Максвелла для *молекулярных и атомных газов*. Все опыты, относящиеся к этой области, были

выполнены с атомными пучками. Пионером в этой области был Отто Штерн, впервые измеривший средние скорости атомов в таких пучках. Как уже указывалось в § 60, опыты Штерна показали, что атомы в пучке летят с различными скоростями. В дальнейшем эти опыты были специально приспособлены для изучения распределения атомов по скоростям. Элдридж (1927 г.) и Ламмерт (1926-1929 гг.) сконструировали селекторы скоростей, работавшие на принципе зубчатого колеса, с помощью которого в середине XIX столетия Физо (1819-1896 гг.) измерил скорость света.

Схема опыта показана на рис. 62. Атомы легкоплавкого металла, испаряясь в печи A, выходят наружу через узкую щель S_1. На своем пути они встречают вторую щель S_2, вырезающую узкий атомный

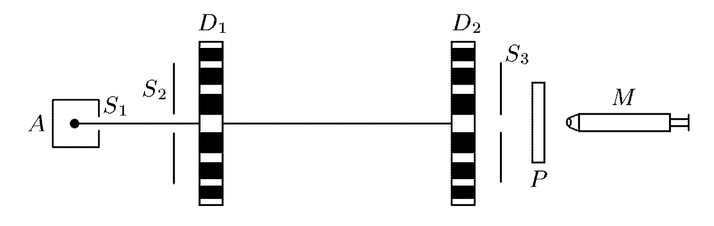


Рис. 62

пучок. Пучок попадает на прорези диска D_1, представляющего собой подобие зубчатого колеса. На оси этого диска насажен второй такой же диск D_2, но прорези в нем смещены относительно прорезей первого диска на малый угол α (около 2°). За диском D_2 помещается третья щель S_3, пройдя через которую пучок попадает на стеклянную пластинку P, охлаждаемую жидким азотом, и конденсируется на ней. Пластинку можно было наблюдать с помощью микроскопа M. Вся система (за исключением, конечно, микроскопа) помещается в высоком вакууме, так что атомы пролетают через нее практически без столкновений друг с другом. Когда диски покоятся, то атомы пучка, пройдя через щели диска D_1, попадают на зубцы диска D_2 и задерживаются ими. В этом случае на пластинку P они попадать не могут. Однако если диски привести во вращение, то атомы с определенными скоростями могут проходить через систему и оседать на пластинке P. Максимум прохождения будет тогда, когда за время пролета от диска D_1 до диска D_2 диски поворачиваются на угол α. Таким образом, при определенной скорости вращения система пропускает атомы только определенных скоростей. По скорости вращения дисков можно вычислить скорость прошедших атомов, осевших на пластинке P. Интенсивность прошедшего пучка, пропорциональную числу атомов в нем, можно оценить по времени, которое требуется на то, чтобы на пластинке появился осадок, видимый в микроскоп. Специально поставленные опыты показали, что видимый осадок появляется при вполне определенном и всегда одинаковом числе осевших атомов. Можно определять относительное число осевших атомов и другими способами, например

по степени прозрачности пластинки P, измеряемой фотометрированием. Меняя угловую скорость вращения, можно выделять пучки с различными скоростями и таким путем изучать распределение атомов по скоростям. Обычно круговые частоты, применявшиеся в опытах описанного типа, менялись в пределах 10–50 $с^{-1}$.

3. Описанный прибор обладает следующим недостатком. Если атомы, имеющие определенную скорость, проходят через щели при угловой скорости вращения ω, то они пройдут через них и при угловых скоростях 2ω, 3ω и т. д. Значит, прибор выделяет пучки не с одной определенной скоростью, а с несколькими (кратными) скоростями. Для устранения этого недостатка Миллер и Куш (1955 г.) заменили диски с зубцами сплошным металлическим цилиндром, вдоль боковой поверхности которого были прорезаны узкие винтовые канавки под малым углом α к образующим цилиндра. При вращении цилиндра через канавки могут пройти только те атомы, скорость которых v удовлетворяет условию $\operatorname{tg}\alpha = \omega R/v$, где R — радиус цилиндра.

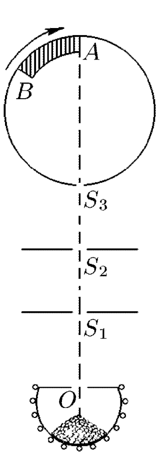


Рис. 63

4. Несколько иной метод для изучения распределения атомов по скоростям применялся в опытах Цартмана, прибор которого изображен на схематическом рис. 63. В электрической печи помещается чистый легкоплавкий металл. При нагревании образуются пары этого металла, которые могут вылетать через узкое отверстие O. Прибор помещен в высоком вакууме. Благодаря малости отверстия O плотность паров металла в печи довольно велика. В ней происходят многочисленные столкновения между атомами. Поэтому можно ожидать, что скорости атомов металла в печи будут распределены по закону Максвелла. Вне печи, где поддерживается высокий вакуум, атомы металла движутся практически без столкновений. Они проходят через узкие щели S_1 и S_2 и попадают внутрь вращающегося цилиндра в те моменты, когда щель S_3 расположена на одной прямой с щелями S_1 и S_2. Если бы атомы летели с бесконечно большими скоростями, то они попадали бы в точку A цилиндра, диаметрально противоположную щели S_3. В действительности на прохождение диаметра цилиндра D атом затрачивает конечное время. Точка попадания смещается по поверхности цилиндра против вращения на расстояние

$$x = \frac{\omega DT}{2} = \frac{D^2\omega}{2v},$$

где v — скорость атома, ω — угловая скорость вращения цилиндра. К внутренней стенке цилиндра прикреплена согнутая в дугу стеклянная пластинка AB. Чтобы лучше задерживать атомы металла, пластинка предварительно покрывается тонким слоем того же металла и тщательно фотометрируется. Затем цилиндр приводят во вращение

и включают печь. Опыт продолжается около 10 часов. После этого пластинка AB с осевшими на ней атомами металла вынимается и снова фотометрируется. По степени почернения пластинки можно определить плотность распределения металла, сконденсировавшегося на ней. Вблизи точки A распределятся атомы металла с наибольшими скоростями, вблизи B — с наименьшими. Предположив, что скорости атомов в парах металла внутри печи распределены по закону Максвелла, можно заранее рассчитать плотность распределения исследуемого металла на пластинке AB.

В опытах Элдриджа исследовались пучки атомов кадмия, в опытах Ламмерта — ртути, в опытах Миллера и Куша — калия и таллия, в опытах Цартмана — висмута. Все эти опыты оказались в превосходном согласии с максвелловским законом распределения скоростей. Этого и следовало ожидать в связи с тем, что было сказано в конце §71.

ЗАДАЧА

В опыте Штерна (см. рис. 44) на поверхности вращающегося цилиндра C конденсируются молекулы серебра с различными скоростями. Каким скоростям молекул, попадающих на пластинку DD', соответствует ее наибольшее почернение?

Решение. Если установка неподвижна, то молекулы конденсируются в точке D. При вращении всей установки молекулы со скоростями v попадают в D'. Смещение по дуге DD' равно $x = C/v$, где C — постоянная прибора. Число молекул dN со скоростями между v и $v + dv$, ежесекундно испускаемых источником A, пропорционально $vF(v)\,dv$. Выражая dv через dx, представим его в виде $dN = v^3F(v)\,dx$. Отсюда видно, что линейная плотность распределения молекул, сконденсировавшихся на поверхности цилиндра, пропорциональна $v^3F(v)$, т.е. $v^5\exp(-v^2/v_m^2)$. Эта плотность максимальна при $v = \sqrt{5/2}\,v_m$ — наиболее вероятная скорость.

§ 77. Закон распределения Больцмана

1. В отсутствие внешних сил средняя концентрация молекул газа n в состоянии равновесия всюду одинакова. Но этого не будет при наличии силовых полей. Рассмотрим, например, идеальный газ в однородном поле тяжести. В состоянии теплового равновесия температура T должна быть одинаковой по всей толще газа. Иначе в газе возникли бы потоки тепла, направленные в сторону понижения температуры, и состояние газа не было бы равновесным. Для механического равновесия необходимо, сверх того, чтобы концентрация молекул газа убывала с увеличением высоты. Направим ось Z вертикально вверх и найдем закон изменения концентрации n с координатой z в состоянии теплового и механического равновесия. Выделим мысленно бесконечно короткий вертикальный столб газа $ABDC$ (рис. 64) с высотой dz. Пусть площадь основания

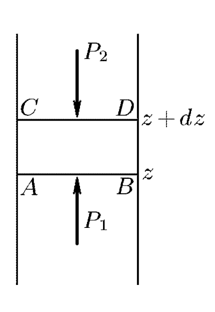


Рис. 64

столба равна единице. Вес столба $nmg\,dz$ должен уравновешиваться разностью давлений

$$P_1 - P_2 = -\frac{dP}{dz}\,dz.$$

Это приводит к соотношению

$$\frac{dP}{dz} = -nmg. \tag{77.1}$$

Подставляя сюда $P = nkT$ и принимая во внимание, что температура T одинакова на всех высотах, получим

$$kT\,\frac{dn}{dz} = -nmg, \quad \text{или} \quad kT\,d\ln n = -mg\,dz.$$

Для справедливости этого соотношения предположение об однородности поля тяжести, использованное при выводе, несущественно. Аналогичное соотношение можно получить и для неоднородного поля. Для этого надо написать условие механического равновесия части газа, заполняющей настолько малую область пространства, что в пределах этой области поле $\mathbf{g}$ может считаться однородным. Условие равновесия в этом случае удобнее писать в векторной форме:

$$kT\,d\ln n = -m(\mathbf{g}\,d\mathbf{r}). \tag{77.2}$$

Физическая природа силового поля $\mathbf{g}$ также не играет роли. Оно не обязательно должно быть гравитационным, а может быть электрическим или каким-либо другим. Важно только, что *поле не должно зависеть от времени и быть консервативным (потенциальным). В неконсервативных полях равновесие невозможно.* В этом нетрудно убедиться, интегрируя по замкнутому контуру обе части соотношения (77.2). Если поле $\mathbf{g}$ не консервативно, то по крайней мере для некоторых контуров интервал $\oint \mathbf{g}\,d\mathbf{r}$ будет отличен от нуля. Интеграл же от левой части (77.2) равен нулю по любому замкнутому контуру ввиду однозначности функции $n(\mathbf{r})$. Получившееся противоречие и доказывает наше утверждение. Следует, однако, отметить, что консервативность (потенциальность) силового поля является только необходимым, но недостаточным условием равновесия газа (см. § 79, п. 1).

Если ε_p — потенциальная энергия молекулы в силовом поле, то $m(\mathbf{g}\,d\mathbf{r}) = d\varepsilon_p$, а потому

$$kT d\ln n = -d\varepsilon_p. \tag{77.2a}$$

В этом виде в соотношении (77.2а) уже не осталось никаких признаков однородности и физической природы силового поля. Интегрируя, получаем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \tag{77.3}$$

Это важное соотношение называется *законом распределения Больцмана* или просто *распределением Больцмана.* Постоянная n_0 имеет смысл значения n при $\varepsilon_p = 0$.

Применительно к однородному полю тяжести, если от концентрации n перейти к давлению газа P, формула (77.3) преобразуется в

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu g z}{RT}\right), \tag{77.4}$$

где μ — молекулярная масса газа, R — универсальная газовая постоянная, а P_0 — давление на уровне $z = 0$. Это — *барометрическая формула*, с которой мы имели дело в механике (см. т. I, § 92).

2. Приведенный вывод распределения Больцмана является чисто *гидростатическим* — в нем мы по существу отвлекаемся от молекулярной структуры газа, рассматривая его как сплошную среду. Это допустимо лишь для достаточно плотных газов при наличии большого числа столкновений. Требуется, чтобы средний пробег молекулы между двумя последовательными столкновениями был мал по сравнению с толщиной dz слоя $ABDC$ (рис. 64), который рассматривался при выводе распределения Больцмана. Только тогда имеет смысл говорить о давлении, с которым на слой dz действует окружающий газ. В недостаточности гидростатического вывода можно убедиться также с помощью следующих соображений. В гидростатическом выводе величины n и m входят в формулы не независимо, а только через плотность, т. е. в комбинации $\rho = nm$. Если в поле тяжести имеется смесь различных равномерно перемешанных идеальных газов, то согласно гидростатическому выводу такое состояние равномерного перемешивания должно неограниченно долго сохраняться и в дальнейшем, причем давление должно определяться барометрической формулой (77.4), в которой под μ следует понимать среднюю молекулярную массу смеси. Однако это заключение находится в противоречии с тем, что известно о свойствах идеальных газов. *Поведение идеального газа в том или ином объеме совершенно не зависит от того, есть в нем другие идеальные газы или нет.* В состоянии термодинамического равновесия концентрации различных газов в смеси должны убывать с высотой экспоненциально с различными экспонентами, определяющимися молекулярными массами соответствующих компонентов смеси. Концентрация легких газов должна убывать с увеличением высоты медленнее, а тяжелых — быстрее. По мере поднятия относительная концентрация легких газов должна возрастать. В действительности в пределах тропосферы этого не происходит. Но это, конечно, не может служить реабилитацией гидростатического вывода, поскольку все наши рассуждения относятся только к случаю термодинамически равновесной атмосферы. В реальной же тропосфере происходят оживленные движения, приводящие к интенсивному перемешиванию ее нижних и верхних слоев.

3. Можно дать молекулярно-кинетический вывод закона распределения Больцмана, свободный от недостатков, присущих гидростатическому выводу. Приведем вывод, основанный на принципе детального равновесия. Оба доказательства закона распределения скоростей Максвелла, приведенные нами в § 72 и 74, можно без всяких изменений распространить на случай наличия потенциального силового поля.

Поэтому можно считать доказанным, что в состоянии термодинамического равновесия скорости молекул газа в каждой точке пространства распределены по закону Максвелла с температурой T, общей для всего газа. Влияние силового поля сказывается только на изменении концентрации молекул газа от точки к точке. Это значит, что средняя концентрация dn молекул газа, скорости которых лежат в пределах элемента $d\omega$ скоростного пространства, определяется выражением вида

$$dn = nf(v)\,d\omega, \tag{77.5}$$

где функция $f(v)$ определяется законом Максвелла (72.14), а концентрация молекул n зависит только от координат: $n = n(\mathbf{r})$. Наша задача состоит в том, чтобы доказать, что эта зависимость определяется формулой (77.3).

4. Предположим сначала, что силовое поле во всем пространстве имеет одно и то же направление, хотя его напряженность и может меняться в этом направлении. Рассмотрим две одинаковые бесконечно малые площадки A_0B_0 и AB, перпендикулярные к направлению поля. Пусть прямые A_0A, B_0B и т. д., соединяющие соответствующие точки площадок, параллельны полю. Отвлечемся сначала от столкновений между молекулами. Через каждую точку площадки A_0B_0 проведем траектории молекул, проходящие через контур, ограничивающий вторую площадку AB. (На рис. 65 проведены две такие траектории через точку A_0 и две — через точку B_0.) Направления этих траекторий на площадке A_0B_0 образуют телесный угол, величину которого мы обозначим через $d\Omega_0$. Выделим группу молекул, скорости которых по величине заключены в интервале $(v_0, v_0 + dv_0)$, а направления (на площадке A_0B_0) лежат в пределах телесного угла $d\Omega_0$. Скоростные точки таких молекул заполняют в скоростном пространстве объем $MNN'M'$, величина которого равна $d\omega_0 = v_0^2\,d\Omega_0\,dv_0$ (рис. 66), а их концентрация в обычном пространстве будет $dn_0 = n_0 f(v_0)\,d\Omega_0 v_0^2\,dv_0$. Ясно, что если такие молекулы пересекут площадку A_0B_0, то они пройдут и через площадку AB. Число молекул рассматриваемой группы, проходящих ежесекундно от площадки A_0B_0 через площадку AB, будет равно $dN_0 = dS_0 v_0\,dn_0$, где dS_0 — площадь площадки A_0B_0. Число молекул, летящих по тем же траекториям в обратном направлении от площадки AB и проходящих через площадку A_0B_0, будет $dN = dSv\,dn$, где dS — площадь площадки AB, равна по

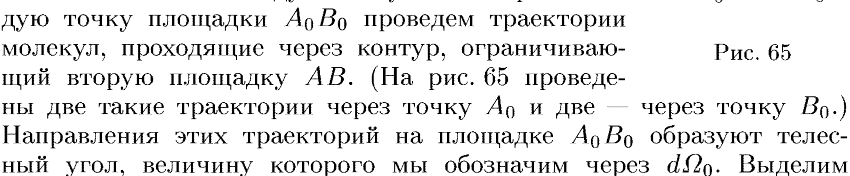


Рис. 65

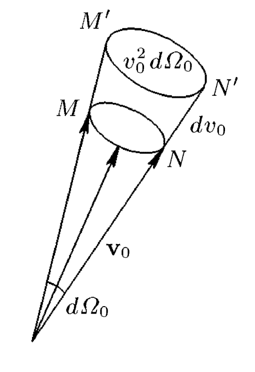


Рис. 66

условию dS_0, а $dn = nf(v)\, d\Omega v^2\, dv$. Если состояние установилось, то принцип детального равновесия требует $dN = dN_0$, т. е.

$$v\, dn = v_0\, dn_0. \tag{77.6}$$

При движении вверх или вниз меняется величина и направление скорости молекул. Вследствие этого меняется и величина телесного угла, в пределах которого направлены касательные к траекториям молекул рассматриваемой группы. Однако, поскольку действующая сила параллельна направлению A_0A, величина скорости молекулы, перпендикулярная к тому же направлению, остается неизменной. Меняется только продольная составляющая скорости, т. е. скорость, параллельная A_0A. Отсюда непосредственно следует, что изменение телесного угла в пучке молекул происходит по закону

$$d\Omega = \frac{\text{const}}{v^2}, \tag{77.7}$$

а потому

$$v^2\, d\Omega = v_0^2\, d\Omega_0. \tag{77.8}$$

Далее по закону сохранения энергии

$$\frac{mv^2}{2} + \varepsilon_p = \frac{mv_0^2}{2}, \tag{77.9}$$

если за нуль принять потенциальную энергию молекул на уровне площадки A_0B_0. Варьируя скорость v при неизменных положениях площадок A_0B_0 и AB (т. е. при постоянстве ε_p), получим

$$v\, dv = v_0\, dv_0. \tag{77.10}$$

Подставим теперь в (77.6) выражения для dn и dn_0. Тогда с учетом (77.8) и (77.10) найдем

$$nf(v) = n_0 f(v_0). \tag{77.11}$$

Если в качестве аргумента ввести кинетическую энергию молекулы, то это соотношение перепишется так:

$$nf(\varepsilon_k) = n_0 f(\varepsilon), \tag{77.12}$$

где $\varepsilon = (1/2)mv_0^2$ — полная энергия молекулы: $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$. Но согласно закону Максвелла (77.12)

$$f(\varepsilon_k) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right), \quad f(\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

а потому

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \tag{77.3а}$$

Но это и есть закон распределения Больцмана. Если выражение (77.3) ввести в (77.5), то получится

$$dn = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{полн}}}{kT}\right) d\omega. \tag{77.13}$$

Это выражение дает среднюю концентрацию молекул dn в рассматриваемом месте пространства, скоростные точки которых лежат в элементе объема $d\omega$ скоростного пространства. Мы видим, что dn определяется только полной энергией молекулы $\varepsilon_{\text{полн}} \equiv \varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, мы снабдили символ ε индексом «полн», который должен напоминать, что речь идет о полной энергии молекулы. Формула (77.13) называется *распределением Максвелла–Больцмана.*

5. Необходимо теперь снять ограничения, введенные при молекулярно-кинетическом выводе распределения Больцмана. Таких ограничений два. Во-первых, мы предполагали, что силовое поле всюду имеет одинаковое направление, а именно — параллельное прямолинейной траектории A_0A (см. рис. 65). От этого ограничения легко освободиться, записав соотношение (77.3) в дифференциальной форме. Действительно, силовое поле в пределах бесконечно малой области газа может считаться однородным. К такому полю применимы наши рассуждения. Но для бесконечно малой области формула (77.3) принимает вид

$$d(\ln n) = -\frac{d\varepsilon_p}{kT}.$$

Она справедлива и для неоднородного поля. Поэтому интегрируя ее, мы снова приходим к формуле (77.3), но уже без всяких ограничений.

Во-вторых, надо принять во внимание столкновения. Из числа dN_0 молекул, прошедших сквозь площадку A_0B_0, не все дойдут до AB из-за столкновений с другими молекулами. Однако наряду с прямыми столкновениями, выводящими молекулы из рассматриваемого пучка, существуют обратные столкновения, за счет которых пучок пополняется другими молекулами. И если состояние статистически равновесно, то по принципу детального равновесия молекулы, выбывшие из пучка, в среднем будут восполнены молекулами, вступившими в него при обратных столкновениях. В результате среднее число молекул рассматриваемого типа, достигших площадки AB, не изменится. То же справедливо и для молекул, прошедших сквозь площадку AB и достигающих площадки A_0B_0. Столкновения, таким образом, приводят только к замене одних молекул другими, но не меняют средние значения dN_0 и dN молекул в пучках. Следовательно, при наличии столкновений доказательство сохраняет силу.

6. Заметим еще, что распределение Больцмана мы получили из соотношения (77.12), считая доказанным закон распределения скоростей Максвелла. Можно было бы поступить наоборот: предполагая доказанным закон распределения Больцмана, например, методами гидростатики, из формулы (77.12) получить закон распределения молекул по скоростям Максвелла. Мы видим, что законы распределения Максвелла и Больцмана тесно связаны и взаимно обусловливают друг друга: из одного с необходимостью следует другой. Оба распределения обусловлены столкновениями между молекулами. В частности, в

законе распределения Больцмана с особой отчетливостью проявляются две противоположные тенденции. Регулярно действующее силовое поле (сила тяжести) стремится сконцентрировать все молекулы на дне сосуда. Беспорядочные толчки, испытываемые молекулами при тепловом движении, препятствуют этому. Они снабжают молекулы газа кинетической энергией, при наличии которой молекулы способны преодолевать силу тяжести и подниматься вверх.

7. В заключение отметим еще один момент. Молекулы воздуха в земной атмосфере движутся вверх с уменьшающимися скоростями, а движущиеся вниз увеличивают свои скорости под действием силы тяжести. Отсюда делали неправильный вывод, что средние скорости молекул наверху, а с ними и температура воздуха должны быть меньше, чем внизу. Но этот парадоксальный вывод находится в противоречии с термодинамикой. Парадокс был разъяснен уже самим Максвеллом. Суть дела заключается в том, что при движении вверх молекулы действительно замедляются, но при этом наиболее медленные молекулы выбывают из пучка. При движении вниз, наоборот, молекулы не только ускоряются, но одновременно пучок пополняется более медленными молекулами. В результате средняя скорость теплового движения молекул остается неизменной. Сила тяжести, как уже отмечалось в п. 3, меняет лишь концентрацию молекул на разных высотах, но не температуру газа. И закон изменения этой концентрации как раз и выводится из требования, чтобы температура оставалась одной и той же на всех высотах. Следующее сравнение, принадлежащее Г. А. Лоренцу (1853–1928), может служить для разъяснения вопроса. Пусть имеются два города A и B, причем числу жителей определенного возраста города A соответствует удвоенное число жителей того же возраста города B. Ясно, что средний возраст жителей в обоих городах будет один и тот же.

ЗАДАЧИ

1. Теплоизолированный сосуд с идеальным газом подвешен на нити в поле тяжести. Из-за действия силы тяжести плотность газа внизу сосуда больше, чем наверху. Нить пережигают, и сосуд свободно падает. Предполагая, что во время падения успевает установиться термодинамическое равновесие, определить равновесную температуру газа, которая в нем установится при падении.

Решение. Температура газа не изменится. При свободном падении газ находится в состоянии невесомости. Начальное состояние его неравновесное — плотность вверху меньше, чем внизу. Однако средняя кинетическая энергия молекул всюду одинакова. При переходе в равновесное состояние плотности выравняются. Но полная кинетическая энергия молекул газа, определяющая его температуру, останется неизменной. Опыт аналогичен известному опыту Гей-Люссака с расширением газа в пустоту (см. § 19).

2. Найти среднюю потенциальную энергию $\langle\varepsilon_p\rangle$ молекулы газа в земной атмосфере, считая последнюю изотермической (с температурой T), а поле тяжести однородным. Вычислить теплоемкость газа c при этих условиях.

Ответ. $\langle\varepsilon_p\rangle = kT$, $c = c_p$.

3. Теплоизолированный герметический цилиндрический сосуд высоты H, наполненный газом, подвешен в вертикальном положении в однородном поле тяжести. Температура газа в сосуде везде одинакова и равна T. Найти среднюю потенциальную энергию молекулы газа $\langle \varepsilon_p \rangle$.

Ответ. $\langle \varepsilon_p \rangle = \dfrac{1 - \left(1 + \dfrac{mgH}{kT}\right) \exp\left(-\dfrac{mgH}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\dfrac{mgH}{kT}\right)} kT.$

4. В цилиндре предыдущей задачи помещен моль идеального газа с молекулярной массой μ. Найти теплоемкость этого газа, учитывая влияние поля тяжести и предполагая, что $\mu g H \ll RT$.

Ответ. $C = C_V + \dfrac{R}{12}\left(\dfrac{\mu g H}{RT}\right)^2.$

5. Цилиндр радиуса R и длины H, наполненный химически однородным газом, равномерно вращается в однородном поле тяжести вокруг своей геометрической оси с угловой скоростью ω. Найти распределение концентрации молекул газа внутри цилиндра, если его ось направлена вертикально.

Ответ. Число молекул dN с координатами между r и $r + dr$, z и $z + dz$ равно

$$dN = \frac{Ng\left(\dfrac{N\omega}{kT}\right)^2}{\left[1 - \exp\left(-\dfrac{mgH}{kT}\right)\right]\left[\exp\left(\dfrac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1\right]} \times$$
$$\times \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) r\,dr \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz,$$

где N — общее число молекул в сосуде. Ось Z направлена вертикально вверх.

§ 78. Работы Перрена по определению постоянной Авогадро

1. В § 64 уже говорилось о работах Перрена по определению постоянной Авогадро $N_{\text{А}}$ и проверке основных положений молекулярно-кинетической теории вещества путем наблюдения поступательного броуновского движения. Перрену же принадлежит другой метод измерения числа N, по существу также использующий броуновское движение. Этот второй метод основан на законе распределения Больцмана (77.3). В поле тяжести этот закон принимает вид

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \tag{78.1}$$

Если бы была известна масса молекулы m, то, измеряя распределение плотности газа по высоте, можно было бы по формуле (78.1) вычислить постоянную Больцмана k, а затем и постоянную Авогадро $N_{\text{А}} = R/k$. Но измерить массу молекулы не менее трудно, чем постоянную k. Эту трудность можно преодолеть, если заметить, что роль молекул могут играть достаточно малые, но макроскопические частицы. В поле тяжести такие гигантские «макромолекулы» не могут все лежать на дне сосуда. Они должны совершать броуновское движение и вести себя подобно идеальному газу с очень большой

молекулярной массой, концентрация которого распределена по высоте согласно формуле Больцмана. «Макромолекулы» должны быть очень велики, чтобы экспериментально можно было измерить их массу. Но в таком случае их концентрация с высотой будет убывать настолько быстро, что получится состояние, практически не отличимое от того, в котором все «макромолекулы» лежат на дне сосуда. Перрен нашел способ преодоления и этой трудности. Надо поместить частицы-макромолекулы в жидкость, плотность которой немного меньше плотности вещества самих частиц. Тогда поле тяжести будет сильно ослаблено архимедовой подъемной силой и возникнет «атмосфера» из макромолекул, распределение концентрации в которой может быть измерено. В установившемся состоянии концентрация частиц определяется законом Больцмана (77.3). При вычислении потенциальной энергии надо учесть, что поднятие частицы сопровождается опусканием такого же объема жидкости. Величина ε_p в рассматриваемом случае равна потенциальной энергии частицы в поле тяжести mgz за вычетом потенциальной энергии жидкости $m_{ж}gz$, которую она вытесняет, т. е. $\varepsilon_p = (m - m_{ж})gz$, где m — масса частицы, а $m_{ж}$ — масса вытесненной ею жидкости. Таким образом,

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{(m - m_{ж})gz}{kT}\right].$$

Если n_1 и n_2 — измеренные концентрации частиц на высотах z_1 и z_2, то по этой формуле получаем

$$k = \frac{(m - m_{ж})\,(z_2 - z_1)g}{T\ln(n_1/n_2)}. \tag{78.3}$$

2. Одна из трудностей состояла в получении взвешенных частиц совершенно одинакового размера и формы. Перрен пользовался частицами гуммигута и мастики. Растирая гуммигут в воде, Перрен получал эмульсию ярко-желтого цвета, в которой при наблюдении в микроскоп можно было различить множество зернышек сферической формы. Вместо механического растирания Перрен обрабатывал также гуммигут или мастику спиртом, растворяющим эти вещества. При разбавлении такого раствора большим количеством воды получалась эмульсия из таких же сферических зернышек, что и при механическом растирании гуммигута. Для отбора зернышек совершенно одинакового размера Перрен подвергал взвешенные в воде частицы многократному центрофугированию и таким путем получал весьма однородную эмульсию, состоящую из шарообразных частиц с радиусом порядка микрометра. Обработав 1 кг гуммигута, Перрен получил через несколько месяцев фракцию, содержавшую несколько дециграммов зерен желаемого размера. С этой фракцией и были выполнены описываемые здесь опыты, а также опыты по броуновскому движению, о которых говорилось в § 64.

3. При изучении эмульсии надо было производить измерения при ничтожных разностях высот — всего в несколько сотых миллиметра.

Поэтому распределение концентрации частиц по высоте исследовалось с помощью микроскопа. К предметному стеклу микроскопа (рис. 67) приклеивалось очень тонкое стекло с просверленным в нем широким отверстием. Таким путем получалась плоская ванночка (кювета Цейсса (1816–1886)), высота которой была около 100 мкм (0,1 мм). В центре ванночки помещалась капля эмульсии, которая тотчас сплющивалась покровным стеклом. Чтобы избежать испарения, края покровного стекла покрывались парафином или лаком. Тогда препарат можно наблюдать в течение нескольких дней или даже недель. Препарат помещался на столике микроскопа, тщательно установленного в горизонтальном положении. Возможны два способа наблюдения. В первом способе препарат помещается вертикально, а микроскоп — горизонтально; во втором — препарат горизонтально, а микроскоп — вертикально. Перрен пользовался обоими способами, но все количественные измерения были выполнены по второму способу. Объектив был очень сильного увеличения с малой глубиной фокуса, так что одновременно можно было видеть только частицы, находящиеся внутри очень тонкого горизонтального слоя с толщиной порядка микрометра. Частицы совершали интенсивное броуновское движение. Фокусируя микроскоп на определенный горизонтальный слой эмульсии, можно было сосчитать число частиц в этом слое. Затем микроскоп фокусировался на другой слой и снова считалось число видимых броуновских частиц. Таким путем можно было определить отношение концентраций n_1/n_2 на разных высотах. Разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа.

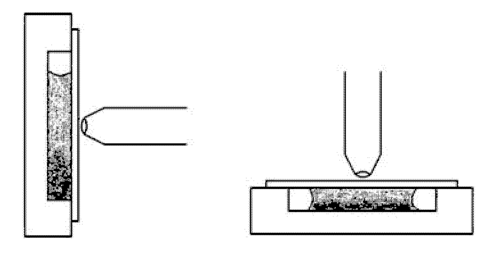


Рис. 67

4. Масса частицы m и масса вытесненной ею воды $m_{ж}$ вычислялись по размерам частицы и плотности гуммигута (мастики). Размеры частиц нельзя было определить прямым методом, рассматривая отдельную частицу в микроскоп, так как диаметры частиц были порядка или меньше длины световой волны. При этих условиях размеры изображения заметно увеличиваются из-за дифракции света. Однако влияние этого источника ошибок сильно уменьшится, если измерить длину ряда, составленного из известного и достаточно большого числа зернышек, вплотную примыкающих друг к другу. Перрен помещал на предметном столике микроскопа капельку сильно разведенной эмульсии, не покрытой покровным стеклом. Когда испарение почти кончилось, зернышки сбегались под действием сил поверхностного натяжения и собирались местами в довольно правильные ряды, как это видно из рис. 68, заимствованного из работы Перрена. Сосчитав число зернышек, вытянутых вдоль прямой линии известной длины,



Рис. 68

или число зернышек, соприкасающихся друг с другом на известной площади, легко вычислить диаметр отдельного зернышка. Таким путем с лучшей из своих эмульсий Перрен получил для диаметра зернышка около 0,37 мкм. Кроме этого способа для измерения диаметра частиц, Перрен применил еще два способа, которые мы не описываем. Все они привели к согласованным результатам.

5. Таким образом, все величины, входящие в правую часть формулы (78.3), могут быть измерены экспериментально. После этого можно вычислить постоянную Больцмана k и постоянную Авогадро $N_\text{А}$. Результаты Перрена оказались в согласии с другими методами измерения тех же постоянных. Описанные опыты Перрена, как и примыкающие к ним опыты по броуновскому движению, просты в идейном отношении. Но их фактическое осуществление требует громадного труда и большого экспериментального искусства. Эти классические опыты были выполнены в 1908–1911 гг. и имели большое значение для утверждения идей атомистики.

§ 79. Распределение Больцмана и атмосферы планет

1. Применим закон распределения Больцмана к уединенной планете, окруженной газовой атмосферой. Последнюю будем считать изотермической. Кроме того, будем предполагать, что все молекулы одинаковы. Это

предположение не лишает наши рассуждения общности, поскольку каждый газ (если его рассматривать как идеальный), входящий в состав атмосферы, ведет себя независимо от остальных газов. Будем считать, что масса атмосферы пренебрежимо мала по сравнению с массой планеты. Тогда потенциальная энергия молекулы в поле тяготения планеты будет равна GMm/r. Для концентрации молекул n на расстоянии r от центра планеты закон Больцмана (77.3) дает

$$n = n_0 \exp \frac{GMm}{kTr}, \tag{79.1}$$

где M — масса планеты, а G — гравитационная постоянная. Если бы формула (79.1) была применима на всех расстояниях от планеты, то на бесконечности получилось бы конечное значение для концентрации n, а именно $n = n_0$. Но это невозможно, так как общее количество молекул в атмосфере планеты конечно, а объем пространства, окружающего ее, бесконечно велик. Равновесие возможно только при $n_0 = 0$, т. е. при полном отсутствии атмосферы.

2. Невозможность равновесного состояния планетной атмосферы связана с тем, что потенциальная энергия молекулы в поле тяготения планеты в бесконечности остается конечной. Приняв ее за нуль, можно сказать, что молекула при отсутствии столкновений совершала бы *инфинитное* движение, если бы ее полная энергия была положительна (см. т. I, § 57). Такие молекулы (а они всегда появляются в результате столкновений) не могут удерживаться полем тяготения планеты. Поэтому к планетной атмосфере в целом неприменима формула Больцмана (77.3), так как ее вывод предполагал, что газ находится в состоянии термодинамического равновесия. Пусть в некоторый момент скорости молекул в атмосфере распределены по закону Максвелла. Если бы с этого момента молекулы перестали сталкиваться между собой, испытывая лишь упругие столкновения с поверхностью планеты, то все молекулы, скорости которых превышают вторую космическую (см. т. I, § 61), навсегда покинули бы планету. Остались бы только молекулы со скоростями, меньшими второй космической. Они совершали бы финитное движение вокруг планеты, а их скорости были бы распределены по закону Максвелла. Для финитных систем возможно термодинамическое равновесие. Оно будет обязательно больцмановским, если скорости молекул распределены по закону Максвелла. Действительно, к этому случаю полностью применимо рассуждение, изложенное нами в § 77, пп. 4, 5. Для такого распределения в гравитационном поле с напряженностью $\sim 1/r^2$ требуется бесконечное множество молекул, и оно устанавливается бесконечно долго. Если, однако, из всех молекул, совершающих финитное движение, отобрать молекулы с полной энергией ε, удовлетворяющей неравенству $\varepsilon < \varepsilon_0 < 0$, то, каково бы ни было значение ε_0, получится больцмановское распределение с конечным числом частиц и конечным временем установления.

3. Для планеты достаточно большой массы доля молекул со скоростями, превышающими вторую космическую, ничтожна. Вторая космическая скорость в проблеме рассеяния атмосферы называется *скоростью убегания молекулы*, а молекулы со скоростями, превышающими эту скорость, — *убегающими молекулами*. Скорость убегания меняется с расстоянием молекулы от центра планеты. Ввиду ничтожной доли убегающих молекул распределение частиц в атмосфере является *квазиравновесным* и при постоянной температуре может быть описано следующим образом. Подавляющая доля молекул распределена в пространстве по закону Больцмана. На больцмановское распределение накладывается поток убегающих молекул. Вблизи планеты относительная концентрация убегающих молекул в таком потоке

ничтожна. По мере удаления от планеты эта относительная концентрация непрерывно растет. На бесконечности все молекулы являются убегающими. Поток убегающих молекул непрерывно пополняется в результате межмолекулярных столкновений. Это приводит к тому, что *планета в конце концов должна потерять атмосферу*. Почему же Земля, Венера и другие планеты Солнечной системы имеют атмосферы? Потому, что время τ, в течение которого планета теряет атмосферу, очень велико. Время τ, в течение которого масса атмосферы планеты убывает в e раз, называется *временем рассеяния атмосферы*. Его оценкой мы и займемся.

4. Точный расчет времени рассеяния реальной атмосферы потребовал бы знания параметров *верхних слоев атмосферы* и учета происходящих в них процессов. Действительно, рассеяние планетных атмосфер непосредственно определяется только условиями и процессами в верхних слоях атмосферы. Точный расчет, однако, в настоящее время вряд ли возможен, даже с использованием данных о верхней атмосфере Земли, полученных с помощью ракет и искусственных спутников. Оценка времени рассеяния идеализированной изотермической атмосферы, которую мы приводим, может дать результат, отличающийся на порядок и даже больше от действительного времени рассеяния. Однако такая оценка все же дает представление о порядке величины этого времени. Кроме того, эта оценка может служить интересным примером применения кинетической теории газов.

Опишем вокруг планеты сферу σ, концентрическую с поверхностью планеты. Радиус r_σ этой сферы возьмем настолько большим, чтобы столкновениями между молекулами вне сферы σ можно было полностью пренебречь, но этого нельзя делать в пространстве, ограниченном сферой σ. Предположим, что на сфере σ справедливо распределение Максвелла–Больцмана для всех молекул. В отношении молекул, совершающих финитное движение, справедливость этого предположения не вызывает сомнений. Но для убегающих молекул оно верно только приближенно. Введем две скорости убегания: на поверхности планеты и на сфере σ. Обозначим их соответственно через v_0 и v_σ. Если r_0 — радиус планеты, g_0 и $g_\sigma = g_0 r_0^2/r_\sigma^2$ — ускорения свободного падения на поверхности планеты и на сфере σ, то

$$v_0 = \sqrt{2g_0 r_0}, \tag{79.2}$$

$$v_\sigma = \sqrt{2g_\sigma r_\sigma} = r_0\sqrt{2g_0/r_\sigma}. \tag{79.3}$$

Для Земли $v_0 = 11{,}2$ км/с (см. т. I, § 61). Величины v_0 и v_σ связаны между собой уравнением энергии

$$\frac{1}{2}\,mv_0^2 = \frac{1}{2}\,mv_\sigma^2 + \varepsilon_p, \tag{79.4}$$

где ε_p — разность потенциальных энергий на сфере σ и на поверхности планеты.

Дальнейшие вычисления удобно производить, приняв за единицу наиболее вероятную скорость v_m, определяемую соотношением (73.5). Скорость $x = v/v_m$, измеренную в таких единицах, будем называть *безразмерной скоростью*. В частности, безразмерные скорости убегания на поверхности планеты и на сфере σ равны $x_0 = v_0/v_m$ и $x_\sigma = v_\sigma/v_m$. Ввиду (79.2) и (79.3) они связаны соотношением

$$x_\sigma^2 = \frac{r_0}{r_\sigma}\,x_0^2. \tag{79.5}$$

Соотношение (79.4), записанное в безразмерных величинах, будет

$$\frac{\varepsilon_p}{kT} = x_0^2 - x_\sigma^2. \tag{79.6}$$

С учетом соотношения (79.6) из закона распределения Больцмана получим

$$n_0 e^{-x_\sigma^2} = n_0 e^{-x_0^2}, \tag{79.7}$$

где n_σ — концентрация молекул на сфере σ. Наконец, если пользоваться безразмерными скоростями, то максвелловское распределение примет вид

$$dn = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, x^2 e^{-x^2}\, dx. \tag{79.8}$$

Концентрация убегающих молекул на сфере σ равна

$$\Delta n = \frac{4n_\sigma}{\sqrt{\pi}}\, J, \tag{79.9}$$

где J означает интеграл

$$J = \int\limits_{x_\sigma}^{\infty} x^2 e^{-x^2}\, dx. \tag{79.10}$$

Средняя безразмерная скорость таких молекул будет

$$c \equiv \langle x \rangle_{x > x_\sigma} = \frac{1}{J} \int\limits_{x_\sigma}^{\infty} x^3 e^{-x^2}\, dx.$$

Интегрируя это выражение по частям, получим

$$c = \frac{1}{2J}\, (x_\sigma^2 + 1) e^{-x_\sigma^2}. \tag{79.11}$$

Найдем средний поток убегающих частиц Z, исходящий наружу из сферы σ. Поскольку распределение скоростей молекул изотропно, можно воспользоваться формулой (75.5). Средняя скорость рассматриваемых частиц, выраженная в обычных единицах, равна cv_m, а потому эта формула дает $Z = (1/4) S c v_m \Delta n$, где $S = 4\pi r_\sigma^2$ — поверхность сферы σ. Подставив сюда выражения (79.9) и (79.11) и воспользовавшись формулами (79.5) и (79.7), получим

$$Z = 2\sqrt{\pi} \Big(\frac{r_0}{r_\sigma}\, x_0^2 + 1 \Big) n_0 r_\sigma^2 v_m e^{-x_0^2}. \tag{79.12}$$

Это выражение и дает число молекул, теряемых атмосферой в единицу времени. Его можно представить в виде

$$Z = -dN/dt, \tag{79.13}$$

где N — полное число молекул в атмосфере.

Концентрацию n_0 можно выразить через N. Подавляющая масса атмосферы приходится на тонкий слой, примыкающий к поверхности планеты. В пределах этого слоя можно пренебречь кривизной поверхности планеты, а также изменением ускорения свободного падания с высотой, т. е. положить

$g = g_0$. Тогда распределение Больцмана (77.3) переходит в барометрическую формулу, и мы получаем

$$N = 4\pi r_0^2 n_0 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mg_0 z}{kT}\right) dz = 4\pi r_0^2 n_0 \frac{kT}{mg_0}.$$

Отсюда и найдется концентрация n_0. Подставляя ее в выражение (79.12) и воспользовавшись уравнением (79.13), придадим последнему вид

$$dN/dt = -N/\tau, \tag{79.14}$$

где введено обозначение

$$\tau = \frac{2\sqrt{\pi} r_0^2 kT}{mg_0 r_\sigma^2 v_m \left(\frac{r_0}{r_\sigma} x_0^2 + 1\right)} e^{x_0^2}. \tag{79.15}$$

Интегрирование уравнения (79.14) дает

$$N = N_0 e^{-t/\tau}. \tag{79.16}$$

Из этой формулы видно, что постоянная τ есть введенное выше время рассеяния атмосферы.

5. Формула (79.15) еще не решает задачу, так как она содержит радиус r_σ, который мы еще не определили. В одном предельном случае решение очевидно. Это случай, когда планетная атмосфера *бесконечно разреженная*. В ней полностью отсутствуют столкновения между молекулами, а распределение молекул в пространстве и по скоростям устанавливается в результате столкновений с поверхностью планеты. В рассматриваемом случае следует положить $r_\sigma = r_0$. Используя, кроме того, соотношения $v_m^2 = 2kT/m$ и $x_0 v_m = v_0 = \sqrt{2r_0 g_0}$, получим

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi r_0}{g_0}} \frac{e^{x_0^2}}{x_0(x_0^2+1)}, \tag{79.17}$$

или

$$\tau = \sqrt{\frac{3}{2G\rho}} \frac{e^{x_0^2}}{x_0(x_0^2+1)}, \tag{79.18}$$

где ρ — средняя плотность планеты. Ясно, что величина τ, определяемая этими формулами, имеет смысл *времени рассеяния бесконечно разреженной атмосферы*.

6. Остается определить радиус r_σ, когда атмосфера не является бесконечно разреженной. Для этого надо указать значение какой-то длины l, чтобы при $r > l$ молекулу можно было считать не принадлежащей к атмосфере планеты. Тогда радиус r_σ определится из условия $\lambda = l$, где λ — средняя длина свободного пробега молекулы при $r = r_\sigma$. В частности, атмосфера может считаться бесконечно разреженной, когда условие $\lambda \geqslant l$ соблюдается уже при $r = r_0$.

Для уединенной планеты нельзя заранее (т. е. без точного решения задачи) указать никакой длины, которую можно было бы принять за l. Единственным параметром размерности длины в этом случае является радиус планеты r_0, но он не имеет отношения к рассеянию атмосферы. Однако уединенная планета есть абстракция. Реальная планета вращается вокруг Солнца. А так как величина r_σ, входящая в формулу (79.15), как будет видно из дальнейшего, очень нечувствительна к выбору длины l, то в качестве l

можно взять радиус планетной орбиты. Для обоснования этого заметим, что в системе отсчета, связанной с планетой, на молекулу действуют сила гравитационного притяжения планеты $\mathbf{F}_{пл}$, сила гравитационного притяжения Солнца $\mathbf{F}_{солн}$ и сила инерции $\mathbf{F}_{ин}$, связанная с ускоренным движением центра планеты к Солнцу (от осевого вращения планеты можно отвлечься — оно не играет принципиальной роли). Как было подробно разъяснено в первом томе (см. § 65, 69), сила $\mathbf{F}_{солн}$ полностью компенсируется силой инерции $\mathbf{F}_{ин}$, если пренебречь неоднородностью поля тяготения Солнца. С учетом указанной неоднородности компенсация не будет полной, и с этим связано явление приливов в планетной атмосфере. На расстояниях порядка радиуса планетной орбиты ни о какой компенсации речи быть не может. На таких расстояниях сила $\mathbf{F}_{пл}$ становится меньше результирующей сил $\mathbf{F}_{солн}$ и $\mathbf{F}_{ин}$. Если молекула удалилась так далеко, то можно считать, что к планете она уже не вернется.

7. Итак, за l мы примем величину порядка радиуса планетной орбиты. Конкретно, для Земли возьмем $l = 10^8$ км. По формуле (79.1) найдем для различных газов значения радиуса r_σ, при котором $\lambda = 10^8$ км. При этом мы предполагаем, что на земной поверхности атмосферное давление нормальное (средняя длина свободного пробега $\lambda \sim 10^{-5}$ см для всех газов). Полагая $r_0 = 6375$ км, $T = 300$ К, получим табл. 7.

Таблица показывает, что если бы атмосфера состояла из одних только тяжелых газов (тяжелее водорода), то сфера σ практически совпадала бы с

Таблица 7

Газ	Молекулярная масса	r_σ, км	Высота над земной поверхностью $h = r_\sigma - r_0$, км
N_2	28	$6{,}78 \cdot 10^3$	400
He	4	$1{,}09 \cdot 10^4$	4 500
H_2	2	$3{,}72 \cdot 10^4$	28 800

поверхностью Земли. В этом случае можно было бы пользоваться формулой (79.18) для бесконечно разреженной атмосферы. Для водорода радиус r_σ значительно превышает радиус Земли r_0. В случае сложной атмосферы, состоящей из смеси различных газов, величина r_σ определяется наиболее легким компонентом ее (с учетом, конечно, содержания этого компонента в атмосфере). Так, если для земной атмосферы принять, что содержание водорода составляет 10^{-6} от полного числа молекул атмосферы (что примерно вдвое больше действительного числа), то мы получили бы $r_\sigma = 1{,}4 \cdot 10^4$ км. Но даже во всех этих случаях можно пользоваться формулой для бесконечно разряженной атмосферы. Она дает вполне приемлемую оценку. Действительно, во всех случаях, представляющих интерес, значение x_0^2 очень велико, и в формуле (79.15) можно пренебречь единицей по сравнению с $(r_0/r_\sigma)x_0^2$. В этом приближении

$$\frac{\tau_0}{\tau_\sigma} = \frac{r_\sigma}{r_0}, \qquad (79.19)$$

где τ_0 и τ_σ означают времена рассеяния, вычисленные по формуле для бесконечно разреженной атмосферы и по формуле (79.15) соответственно. Мы видим, что формула для бесконечно разреженной атмосферы (79.19) завышает время рассеяния всего в несколько раз. Поэтому дальнейшие численные расчеты будут произведены с помощью формулы (79.18).

8. Однако даже с помощью формулы (79.18) не так легко оценить время рассеяния атмосферы. Формула очень чувствительна к температуре атмосферы T, влияние которой сказывается преимущественно через экспоненциальный множитель $e^{x_0^2}$. А так как на разных высотах температура атмосферы разная и, кроме того, подвержена частым и нерегулярным изменениям, то невозможно с достаточной точностью определить значение T, которое следует подставлять в формулу. Поэтому мы воспользуемся формулой (79.18) для решения обратной задачи — по заданному времени τ найдем x_0^2, а затем и температуру планетной атмосферы, при которой она рассеивается в окружающее пространство за время τ. Возраст Земли $\sim 4 \cdot 10^9$ лет $\approx 4 \cdot 10^9 \cdot 3{,}156 \cdot 10^7$ с. Проведем расчет для $\tau = 10^{10}$ лет и $\tau = 10^8$ лет. Для Земли $\rho = 5{,}517$ г/см^3. Подставляя это значение в формулу (79.18) и логарифмируя, приходим к уравнению

$$0{,}4343 x_0^2 = 14{,}19 + \lg x_0 + \lg(x_0^2 + 1), \qquad (79.20)$$

в котором 0,4343 есть модуль перехода от натуральных логарифмов к десятичным. Корень уравнения (79.20) легко находится методом последовательных приближений.

Нулевое приближение. В правой части уравнения отбрасываем оба слагаемые, содержащие логарифмы. Получаем $x_0^2 = 32{,}68$.

Первое приближение. В правую часть подставляем значение x_0 из нулевого приближения. Это дает $x_0^2 = 37{,}92$. Таким же путем поступаем в последующих приближениях и получаем:

второе приближение $x_0^2 = 38{,}15$,

третье приближение $x_0^2 = 38{,}15$.

Таким образом, уже второе приближение обеспечивает точность до четырех значащих цифр.

Итак, для $\tau = 10^{10}$ лет $x_0^2 = 38{,}15$. Аналогичные вычисления для $\tau = 10^8$ лет дают $x_0^2 = 33{,}34$. Температура T может быть вычислена по формуле

$$x_0^2 = \frac{2R_0 g_0}{v_m^2} = \frac{R_0 g_0}{kT},$$

или

$$T = \frac{R_0 g_0 m}{k x_0^2}. \qquad (79.21)$$

9. Результаты вычислений приведены в табл. 8. Из нее видно, что время τ очень чувствительно к изменениям температуры T. При изменении T на 12–15 % τ меняется на два порядка. Отсюда следует, что рассеяние атмосферы должно сильно возрастать из-за нерегулярных местных колебаний температуры. Рассеяние сильно возрастает также из-за диссоциации двухатомных и многоатомных молекул под действием солнечного излучения. Из таблицы видно, что поле тяготения Земли надежно удерживает в течение геологических эпох все газы земной атмосферы, за исключением водорода и гелия. Формула (79.21) объясняет, почему Луна практически лишена атмосферы, а мощное гравитационное поле Юпитера не позволяет в течение геологических эпох рассеяться сколько-нибудь заметно даже наиболее легкому газу — атомарному и молекулярному водороду. Понятно также, почему Луна лишена атмосферы, а на Титане — шестом спутнике Сатурна — обнаружена атмосфера из мената (CH_4), аммиака (NH_3) и других газов, хотя скорости убегания на обоих спутниках почти одинаковы (2,4 км/с на Луне и 2,6 км/с на Титане). Дело в том, что температура поверхности Титана

(примерно 70–120 К) много ниже температуры лунной поверхности. При такой низкой температуре только наиболее легкие газы — водород и гелий —

Таблица 8

Планеты		x_0^2	Температура T, К				
			H_2	He	H_2O	N_2	O_2
Земля	$\tau = 10^{10}$ лет	38,15	396	792	3 560	5 540	6 340
	$\tau = 10^8$ лет	33,34	454	908	4 090	6 360	7 260
Луна	$\tau = 10^{10}$ лет	37,99	18	36	162	252	288
	$\tau = 10^8$ лет	33,11	20,6	41,2	185	288	330
Марс	$\tau = 10^{10}$ лет	37,97	81	162	729	1 130	1 300
	$\tau = 10^8$ лет	33,17	93	186	837	1 300	1 490
Венера	$\tau = 10^{10}$ лет	38,11	335	670	3 010	4 690	5 360
	$\tau = 10^8$ лет	33,31	384	768	3 460	5 380	6 140
Юпитер	$\tau = 10^{10}$ лет	37,42	12 000	24 000	108 000	168 000	192 000
	$\tau = 10^8$ лет	32,61	13 800	27 600	124 000	193 000	221 000

обладают тепловыми скоростями, достаточными для быстрого улетучивания их в окружающее пространство.

Из планет Солнечной системы наименее благоприятны условия для удержания атмосферы на Меркурии. Скорость убегания с поверхности планеты составляет всего 3,8 км/с. Неблагоприятна также крайне высокая температура на освещенной поверхности планеты. Поэтому Меркурий могут покидать даже молекулы тяжелых газов. Наконец, может иметь значение давление электромагнитного и корпускулярного излучения Солнца, которое на Меркурии довольно значительно и способно заметно «выдувать» молекулы газов из атмосферы Меркурия, если бы таковая существовала.

§ 80. Энтропия и вероятность

1. Согласно феноменологической термодинамике все процессы в замкнутой системе происходят в направлении возрастания энтропии. В конце концов система переходит в равновесное состояние, в котором энтропия достигает максимума, и все процессы в системе прекращаются. Этот вывод, если его понимать буквально, находится в противоречии с основными представлениями молекулярно-кинетической теории. Рассмотрим, например, закрытый сосуд, разделенный перегородкой AB на две одинаковые части I и II (рис. 69). Пусть сначала в части сосуда I находится N молекул идеального газа, а в части II — ни одной. В момент времени $t = 0$ мгновенно удалим перегородку AB. Газ начнет расширяться. Молекулы из части I будут переходить в часть II. Спустя некоторое время возникнет и обратный поток молекул из части II в часть I, после чего начнется и будет продолжаться обмен молекулами между обеими частями. Когда числа молекул N_1 и N_2 в обеих частях

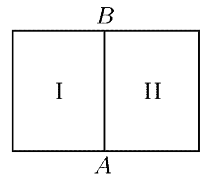


Рис. 69

сосуда, а также их потоки туда и обратно выравняются, наступит состояние равновесия. Но это будет динамическое, а не статическое равновесие. В состоянии динамического равновесия равенство $N_1 = N_2 = N/2$ почти никогда не соблюдается. Равенство относится не к мгновенным значениям N_1 и N_2, а к их *средним значениям* за длительный промежуток времени: $\overline{N_1} = \overline{N_2} = N/2$. *Самопроизвольные отклонения чисел N_1 и N_2, а также любых других физических величин от их средних значений, обусловленные тепловым движением, называются флуктуациями.* Броуновское движение и соответствующее ему статистически равновесное распределение броуновских частиц по высоте, описываемое барометрической формулой (78.2), поскольку они связаны с нарушениями статистического равновесия, также относятся к классу флуктуационных явлений. В нашем примере принципиально возможна и такая флуктуация, когда все молекулы газа, первоначально распределенные по всему сосуду, самопроизвольно собираются в одной из равных частей I или II. Чтобы убедиться в этом, предположим, что молекулы газа являются материальными точками, а стенки сосуда абсолютно гладкие. Если в некоторый момент времени t изменить на противоположные скорости всех молекул, то молекулы начнут двигаться в противоположных направлениях, проходя в точности через те же положения, через которые они проходили ранее. Отсюда следует, что если в момент времени 0 все молекулы находились в части сосуда I, то они снова соберутся в той же части в момент $2t$. Почему же такие процессы никогда не наблюдаются? Ответ, даваемый молекулярно-кинетической теорией, состоит в том, что они хотя и принципиально возможны, но при колоссальности числа молекул N крайне маловероятны.

2. Рассчитаем вероятность таких процессов. Пусть в сосуде находится всего одна молекула. Тогда, если нет внешних силовых полей, молекула с равной вероятностью может попасть либо в часть I, либо в часть II. Вероятность попадания ее в эти одинаковые части $P_{\text{I}} = P_{\text{II}} = 1/2$. Введем в сосуд вторую молекулу. Так как молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой, то их попадания в ту или иную часть сосуда будут независимыми событиями. Вероятность того, что обе они окажутся в части I, найдется по теореме умножения вероятностей и будет равна $P_{\text{I}} = (1/2) \cdot (1/2) = 1/4$. Если в сосуде N молекул, то, рассуждая аналогично, найдем, что вероятность их попадания в часть I будет $P_{\text{I}} = (1/2)^N$. При $N = 10$ получаем $P_{\text{I}} = (1/2)^{10} = 1/1024 \approx 0{,}001$. Если в течение длительного (в пределе бесконечно длительного) времени фотографировать расположение молекул в сосуде через равные промежутки времени, то на каждый 1000 кадров в среднем придется приблизительно один кадр, на котором будут зафиксированы все 10 молекул только в части сосуда I. То же можно сказать и о части II. По теореме сложения вероятностей получится в среднем 2 кадра на каждую тысячу с молекулами, сосредоточенными либо в части I, либо в части II (безразлично какой). Все это не только

принципиально возможно, но и фактически доступно наблюдению. Однако при $N = 100$ мы получаем $P_{\rm I} = (1/2)^{100} \approx 10^{-30}$, и практически нет никаких шансов наблюдать соответствующую флуктуацию. При $N = 10^{20}$ для вероятности $P_{\rm I}$ получается слишком малая величина $P_{\rm I} = (1/2)^{10^{20}} \approx 10^{-3\cdot 10^{19}}$. С такого рода вероятностями и соответствующими им событиями можно совершенно не считаться.

Обобщим наш расчет, так как это обобщение понадобится нам уже в этом параграфе. Пусть V_0 — объем всего сосуда, а V — объем какой-либо его части. Вероятность того, что какая-либо молекула попадает в объем V, равна V/V_0, а вероятность того, что в объеме V окажутся все N молекул идеального газа, представится выражением

$$P = (V/V_0)^N. \tag{80.1}$$

3. Относительно большие флуктуации встречаются только в системах с малым числом частиц (см. § 81, п. 2). Если число частиц в замкнутой системе очень велико, то подавляющее время она проводит в состоянии, в котором все величины лишь незначительно отличаются от их средних значений. В системах с очень большим числом частиц относительно большие флуктуации фактически не встречаются. Все флуктуации малы. Феноменологическая термодинамика не принимает их во внимание. Таким образом, можно сказать, что выводы термодинамики верны, если пренебречь флуктуациями. Вблизи состояния равновесия флуктуации в ту и в другую сторону равновероятны. Но если создать искусственно неравновесное состояние, то в подавляющем большинстве случаев система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью. С другой стороны, согласно феноменологической термодинамики, все самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому можно ожидать, что между энтропией системы S в каждом состоянии и вероятностью P того же состояния должна существовать *однозначная связь*. Такая гипотеза, введенная Больцманом, оправдалась и оказалась весьма плодотворной. Наша задача состоит теперь в том, чтобы установить эту связь.

4. На первый взгляд кажется, что такая задача неразрешима и даже не имеет смысла, пока не установлено в общем виде, как определять вероятность произвольного состояния любой термодинамической системы. В действительности для решения задачи достаточно знать самые общие свойства, которыми должна обладать вероятность P при любом способе ее определения. Надо только усилить гипотезу о связи между энтропией и вероятностью требованием, чтобы эта связь была *универсальной*, т. е. выражалась формулой $S = f(P)$, где функция $f(P)$ — *одна и та же* для всех тел, в каких бы состояниях они ни находились.

Для нахождения вида функции $f(P)$ рассмотрим две независимые подсистемы в состояниях с вероятностями P_1 и P_2. Их энтропии в этих состояниях будут $S_1 = f(P_1)$ и $S_2 = f(P_2)$. Объединим обе подсистемы в одну систему и обозначим вероятность ее состояния через P_{12}, а

энтропию — через S_{12}. Поскольку подсистемы независимы, $P_{12} = P_1 P_2$, а потому $S_{12} = f(P_{12}) = f(P_1 P_2)$. С другой стороны, согласно термодинамике энтропия сложной системы должна быть равна сумме энтропий составляющих ее независимых подсистем. Следовательно, должно быть

$$f(P_1 P_2) = f(P_1) + f(P_2), \tag{80.2}$$

каковы бы ни были значения вероятностей P_1 и P_2.

Для решения функционального уравнения (80.2) поступаем так же, как мы поступали при решении уравнения (72.2). Предположим, что переменные P_1 и P_2 изменяются так, что их произведение $P_1 P_2$ остается постоянным, причем значение самой постоянной в допустимой области ее изменения может быть каким угодно. Из уравнения (80.2) следует

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{const},$$

если

$$P_1 P_2 = \text{const}.$$

Отсюда дифференцированием находим

$$df(P_1) = -df(P_2)$$

при условии, что

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

Почленное деление приводит к соотношению

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

Слева стоит функция только от аргумента P_1, а справа — та же функция, но от аргумента P_2. Значения самих аргументов P_1 и P_2 в допустимых областях изменения их могут быть какими угодно. Это значит, что функция $P\,df(P)/dP$ не меняется при изменении аргумента P, т. е. является постоянной. Постоянная должна быть универсальной, т. е. одной и той же для всех тел, поскольку сама функция $f(P)$ универсальна. Обозначая эту постоянную буквой k, придем к соотношению

$$P\frac{df}{dP} = k, \quad \text{или} \quad df = k\frac{dP}{P}.$$

Отсюда

$$f(P) = k \ln P + C.$$

Постоянная интегрирования C должна равняться нулю. Действительно, подстановка найденного решения в исходное уравнение (80.2) приводит к соотношению

$$k\ln(P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C),$$

откуда $C = 0$. Итак,

$$S = k \ln P. \tag{80.3}$$

5. Остается определить числовое значение постоянной k. Для этого достаточно найти независимыми способами, а затем сравнить

две величины: разность энтропий какой-либо системы в двух произвольных состояниях и логарифм отношения ее вероятностей в тех же состояниях. Проще всего воспользоваться идеальным газом. Пусть V_1 и V_2 — объемы моля газа в начальном и конечном состояниях, температуры которых одни и те же. Отношение вероятностей найдется по формуле (80.1), если в ней положить сначала $V = V_1$, а затем $V = V_2$. Таким путем находим

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN_\text{A} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для той же величины термодинамическая формула (40.7) дает

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнением обоих выражений получаем

$$k = R/N_\text{A}, \tag{80.4}$$

т. е. k есть постоянная Больцмана. Фундаментальное соотношение (80.3) между энтропией и вероятностью было установлено Больцманом и называется *формулой Больцмана.* Приведенный вывод формулы (80.3) принадлежит Планку (1858–1947). Планком же была введена и фундаментальная постоянная k.

6. При термодинамическом определении энтропии мы встречались с трудностью распространения этого понятия на случай *термодинамически неравновесных состояний* (см. § 42). Формула Больцмана (80.3) дает принципиальный способ преодоления указанной трудности. Надо смотреть на нее как на *определение энтропии*. Правда, для того чтобы это определение получило конкретное содержание, надо дополнить его способами вычисления вероятностей состояний во всех требуемых случаях. Но и без этого видно, что *при таком понимании энтропии закон ее возрастания коренным образом меняет свой характер. Он утрачивает свою абсолютность и превращается в статистический закон. Энтропия замкнутой системы может не только возрастать, но и убывать. И она действительно будет убывать, если только подождать достаточно долго.* Однако процесс убывания снова сменится в дальнейшем процессом возрастания. Что же остается в таком случае от второго начала термодинамики? В чем состоит его физическое содержание? А в том, что *за каким-либо заданным состоянием системы будут следовать состояния еще более вероятные, если и не с необходимостью, то в подавляющем большинстве случаев*. Если система большая, а исходное состояние ее не очень близко к состоянию равновесия, то переходы системы в менее вероятные состояния будут настолько маловероятны, что на практике они совершенно не имеют никакого значения. Тогда закон возрастания энтропии оправдывается практически с абсолютной достоверностью.

В § 42 мы говорили о концепции тепловой смерти Вселенной, выдвинутой Клаузиусом. Здесь следует заметить, что в противоположность

этой концепции Больцманом была высказана так называемая *флуктуационная гипотеза.* Больцман не отрицал применимость второго закона термодинамики к Вселенной в целом. Однако второе начало термодинамики есть статистический закон, согласно которому отступления от термодинамического равновесия — флуктуации — *не только возможны, но и неизбежны.* Больцман считал, что неравновесное состояние Вселенной, в котором она находится сейчас, есть гигантская флуктуация. Эта флуктуация должна исчезнуть. Тогда наступит состояние тепловой смерти Вселенной. Однако это состояние временное. Спустя некоторое время снова возникнет аналогичная гигантская флуктуация, и Вселенная выйдет из состояния тепловой смерти. Затем опять наступит тепловая смерть, и так без конца. Если согласно концепции Клаузиуса тепловая смерть есть окончательное состояние Вселенной, из которого она никогда не может выйти, то по гипотезе Больцмана Вселенная периодически приходит в состояние тепловой смерти и самопроизвольно выходит из него. Однако времена между двумя последовательными гигантскими флуктуациями невообразимо велики по сравнению с временем существования каждой из них. Поэтому можно сказать, что по флуктуационной гипотезе Вселенная должна находиться в состоянии тепловой смерти «почти всегда». Мы видим, что флуктуационная гипотеза, радикально отличаясь от концепции Клаузиуса в принципиальном отношении, приводит практически почти к тому же окончательному результату. Нельзя экстраполировать на Вселенную в целом второе начало термодинамики, если даже смотреть на него как на статистический закон.

7. В термодинамике энтропия определена только с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Физический смысл имеют не сами энтропии, а их разности. Между тем формула Больцмана (80.3) выражает энтропию через вероятность состояния вполне однозначно. Это противоречие является только кажущимся. Оно устранится, если заметить, что вероятность не обязательно определять однозначно. *Однозначно должны определяться не сами вероятности, а их отношения в различных состояниях.* Отсюда следует, что вероятность может быть определена только с точностью до какого-то произвольного числового множителя C. Об этом уже говорилось при обсуждении условия нормировки (70.3). Наличие числового множителя скажется в том, что в формуле для S появится произвольная аддитивная постоянная $\ln C$.

Если вероятность нормирована условием (70.3), то она называется *математической вероятностью.* При применениях формулы Больцмана обычно более удобна нормировка, предложенная Планком. Ее выбирают так, чтобы все вероятности, если это возможно, выражались целыми положительными числами. Нормированную так вероятность называют *статистическим весом* или *термодинамической вероятностью состояния.* Статистический вес мы будем обозначать через G и записывать формулу Больцмана в виде

$$S = k \ln G. \tag{80.5}$$

8. В качестве примера рассмотрим снова закрытый сосуд объема V, в котором находится N тождественных молекул идеального газа. Каждую молекулу будем рассматривать как материальную точку, подчиняющуюся законам классической механики. Для того чтобы отличать одну молекулу от других молекул, занумеруем их числами $1, 2, 3, \ldots$ Мгновенное состояние газа будет описано полностью, если указать положение и скорость каждой молекулы в рассматриваемый момент времени. Такое описание состояния газа называется *динамическим*. Однако при статистическом изучении газа динамическое описание его является слишком детальным. Действительно, если мгновенное состояние газа характеризовать указанием точного положения и скорости каждой молекулы, то вероятность такого состояния всегда будет равна нулю (см. § 71). Нужна более грубая характеристика, чтобы каждому состоянию можно было приписать определенную вероятность, отличную от нуля. Отвлечемся сначала от движения молекул и разобьем мысленно объем V на m достаточно малых ячеек с объемами $V_1, V_2, \ldots, V_m$. При грубом описании состояния газа будем считать положение молекулы известным, если указано, в какой объемной ячейке она находится. При такой точности определения положения молекулы состояние газа можно характеризовать указанием *чисел молекул и их номеров* в каждой объемной ячейке. Состояние газа, описанное таким образом, называется *микросостоянием*. Очевидно, что при той точности определения положения молекулы, которая принята при описании микросостояния, всякое перемещение ее в пределах одной и той же объемной ячейки не меняет микросостояния газа. Переход же молекулы из одной ячейки в другую приводит к изменению микросостояния. Пусть p_i есть математическая вероятность того, что какая-либо определенная молекула попадает в i-ю объемную ячейку. Очевидно, $p_1 + p_2 + \ldots + p_m = 1$. Если нет силовых полей, действующих на газ, то $p_i = V_i/V$. Найдем математическую вероятность микросостояния, когда в ячейке 1 находится N_1 молекул с определенными номерами, в ячейке 2 — N_2 также определенных молекул и т. д. По теореме умножения вероятностей она равна $p_1^{N_1} p_2^{N_2} \ldots p_m^{N_m}$.

Если все молекулы газа, как мы предполагаем, тождественны, то с макроскопической точки зрения не имеет значения, какие именно молекулы находятся в той или иной ячейке. Для полного задания состояния газа надо указать только *общие числа молекул* в каждой объемной ячейке, но не их номера. Состояние газа, описанное таким образом, называется *макросостоянием*. Его можно изобразить следующей схемой:

$$\begin{array}{ll} \text{ячейки} & 1 \quad 2 \quad \ldots m \\ \text{число молекул} & N_1 \; N_2 \ldots N_m. \end{array} \tag{80.6}$$

В отличие от микросостояния всякая перестановка молекул без изменения чисел $N_1, N_2, \ldots, N_m$ не меняет макросостояния, независимо от того, производится ли эта перестановка в пределах одной объемной ячейки или в пределах объема всего газа.

9. Определим математическую вероятность макросостояния (80.6) с заданными числами частиц $N_1, N_2, \ldots, N_m$. Возьмем какое-либо микросостояние с теми же числами частиц в объемных ячейках. Представим себе, что все N частицы в этом микросостоянии закреплены на своих местах. Произведем затем всевозможные перестановки всех N частиц. Поскольку места, в которых они могут находиться, фиксированы, при таких перестановках общее число молекул в каждой объемной ячейке остается неизменным. Мы получим всевозможные комбинации частиц с требуемыми числами $N_1, N_2, \ldots$ в ячейках, которым предписано занимать закрепленные места. Число таких комбинаций равно $N!$. Однако при таком подсчете мы считали различными и такие комбинации, которые получаются друг из друга перестановкой частиц в пределах одной и той же объемной ячейки. Такие перестановки к новым макросостояниям не приводят. Число перестановок в пределах первой ячейки равно $N_1!$, в пределах второй — $N_2!$ и т. д. Поэтому для получения числа G всех возможных макросостояний надо $N!$ разделить на $N_1!N_2!\ldots N_m!$. Итак,

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_m!}. \tag{80.7}$$

Чтобы получить вероятность P макросостояния (80.6), надо эти числа умножить на вероятность одного микросостояния. Это дает

$$P = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_m!}\, p_1^{N_1} p_2^{N_2} \ldots p_m^{N_m}. \tag{80.8}$$

До сих пор на объемы ячеек $V_1, V_2, \ldots, V_m$ мы не накладывали никаких ограничений. Наши рассуждения применимы и в тех случаях, когда газ находится в силовом поле. Вероятности $p_1, p_2, \ldots, p_m$ в этих случаях, вообще говоря, различны. Допустим теперь, что силовых полей нет, а объемы ячеек $V_1, V_2, \ldots$ выбраны одинаковыми. Тогда станут одинаковыми и вероятности $p_1, p_2, \ldots$ и притом равными V_1/V. Вместо формулы (80.8) получится

$$P = G\left(\frac{V_1}{V}\right)^N.$$

Множитель при G постоянен, т. е. не зависит от $N_1, N_2, \ldots$. На него можно сократить и принять за вероятность макросостояния величину G. Эта величина G и будет статистическим весом рассматриваемого макросостояния. Таким образом, *статистический вес макросостояния можно определить как число равновесных микросостояний, каждое из которых реализует это макросостояние.*

§ 81. Флуктуации

1. Пусть f — любая физическая величина, испытывающая флуктуации. *Флуктуацией* величины f называется отклонение $\Delta f = f - \overline{f}$ мгновенного значения этой величины от ее среднего значения.

Очевидно, что $\overline{\Delta f} = 0$. Поэтому обычно пользуются *средним квадратом* флуктуации, т. е. величиной $\overline{(\Delta f)^2}$. Квадратный корень из этой величины $\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}$ называется *среднеквадратичной флуктуацией*, а ее отношение к среднему значению $\overline{f}$, т. е. $\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}/\overline{f}$, — *среднеквадратичной относительной флуктуацией*.

Усредняя выражение $(\Delta f)^2 = (f - \overline{f})^2 = f^2 - 2f\overline{f} - (\overline{f})^2$, получим

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - \overline{2\overline{f}f} - (\overline{f})^2.$$

Но $\overline{f}$ — величина постоянная, а потому $\overline{\overline{f}f} = \overline{f}\,\overline{f} = (\overline{f})^2$. Следовательно,

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - (\overline{f})^2. \tag{81.1}$$

Усредним теперь произведение двух флуктуирующих величин:

$$fg = (\overline{f} + \Delta f)\,(\overline{g} + \Delta g) = \overline{f}\,\overline{g} - \overline{g}\Delta f + \overline{f}\Delta g + \Delta f\Delta g.$$

Так как $\overline{f}$ и $\overline{g}$ — величины постоянные, а $\overline{\Delta f} = \overline{\Delta g} = 0$, то

$$\overline{fg} = \overline{f}\,\overline{g} + \overline{\Delta f\Delta g}. \tag{81.2}$$

Формула (81.1) содержится здесь как частный случай, который получается при $g = f$.

Величины f и g называются *статистически независимыми*, если $\overline{\Delta f\Delta g} = 0$. Для таких величин

$$\overline{fg} = \overline{f}\,\overline{g}. \tag{81.3}$$

2. Рассмотрим теперь любую физическую систему, состоящую из N независимых одинаковых частей. Примером такой системы может служить идеальный газ, а составных частей — отдельные молекулы. Пусть f_i — произвольная величина, характеризующая i-ю подсистему, например, в приведенном примере — кинетическая энергия i-й молекулы. Тогда в силу предполагаемой аддитивности соответствующая величина для всей системы будет $F = \sum f_i$. Выразим средний квадрат флуктуации величины F через аналогичный квадрат для величины f_i. Очевидно, $\overline{F} = \sum \overline{f}_i = N\overline{f}$, где индекс i опущен, так как предполагается, что все составные части системы тождественны. Далее,

$$F^2 = \left(\sum f_i\right)^2 = \sum f_i^2 + \sum_{i \neq j}\sum f_i f_j.$$

А так как эти части независимы, то $\overline{f_i f_j} = \overline{f}_i\overline{f}_j = (\overline{f})^2$. Следовательно,

$$\overline{F^2} = N\overline{f^2} + N(N-1)(\overline{f})^2.$$

Подставляя эти значения в формулу (81.1), получим

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2 = N(\overline{f^2} - \overline{f}^2). \tag{81.4}$$

Отсюда на основании (81.1)

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\overline{F}} = \frac{\sqrt{N}\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{N\overline{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\,\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\overline{f}}. \tag{81.5}$$

С увеличением N относительная флуктуация величины F убывает обратно пропорционально $\sqrt{N}$. При больших N относительные флуктуации ничтожны. Этот вывод качественно верен и для неаддитивных величин. С ним связана *достоверность термодинамических результатов для больших макроскопических систем.*

3. Применим формулу (81.4) к вычислению флуктуаций числа молекул в фиксированном объеме V идеального газа. Пусть в большом закрытом сосуде объема V в отсутствие силовых полей находится N молекул идеального газа. Разделим объем V на $z = V/v$ одинаковых объемчиков величиной $v_i = v$ каждый. Если n_i — число молекул в объемчике v_i, а N — в большом объеме V, то $N = \sum n_i$. Среднее число молекул $\overline{n_i}$ в объемчике v_i будет $\overline{n_i} \equiv \overline{n} = Nv/V$, т. е. одно и то же во всех объемчиках. Представим его в виде $\overline{n} = Np$, где $p = v/V$ — вероятность нахождения молекулы в объемчике v. Возьмем теперь в качестве f_i следующие значения: $f_i = 1$, если i-я молекула находится внутри объемчика v, и $f_i = 0$, если она находится в оставшемся объеме $V - v$. Тогда число молекул w в объемчике v можно представить в виде $n = \sum f_i$, предполагая, что суммирование ведется по всем N молекулам объема V. Ясно, что $f_i = f_i^2 = f_i^3 = \ldots$, а потому $\overline{f_i} = \overline{f_i^2} = \overline{f_i^3} = \ldots = p$. Следовательно, по формуле (81.1)

$$\overline{\Delta f_i^2} = \overline{f_i^2} - (\overline{f_i})^2 = p - p^2 = p(1-p).$$

А так как в случае идеального газа величины $f_1, f_2, f_3, \ldots$ статистически независимы, то по формуле (81.4)

$$\overline{\Delta n^2} = Np(1-p) = (1-p)\overline{n}. \tag{81.6}$$

Если $V \to \infty$, то $p \to 0$, а следовательно,

$$\overline{\Delta n^2} = \overline{n}. \tag{81.7}$$

Отсюда получаем для относительной флуктуации плотности газа

$$\sqrt{\overline{\Delta \rho^2}}/\overline{\rho} = 1/\sqrt{\overline{n}}. \tag{81.8}$$

В соответствии со сказанным видим, что *в объемах с большим средним числом частиц $\overline{n}$ относительные флуктуации малы и трудно доступны наблюдению.* Наоборот, при малых $\overline{n}$ относительные флуктуации велики.

4. Более общий метод вычислений флуктуации плотности, применимый также к жидкостям и твердым телам, основан на *теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.* Рассмотрим малую часть жидкости или газа, окруженную

такой же жидкой или газообразной средой, температура T которой поддерживается постоянной (термостатом). С целью упрощения и наглядности вычислений предположим, что малая часть жидкости или газа заключена в цилиндр с поршнем. Стенки цилиндра идеально проводят тепло, а поршень может ходить в нем без трения. Тогда наличие стенок цилиндра и поршня не будет препятствовать обмену энергий и выравниванию давлений между веществом в цилиндре и термостатом. Тепловое движение молекул вещества вызовет броуновское движение поршня. К этому движению поршня мы и применим теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Поршень можно рассматривать как гармонический осциллятор, совершающий беспорядочные тепловые колебания. Среднее значение его потенциальной энергии при смещении на x из положения равновесия $x = 0$ равно $(1/2)\varkappa x^2 = (1/2)kT$, где $\varkappa$ — жесткость, соответствующая такому смещению. Если S — площадь поршня, а ΔV — изменение объема системы, то $\Delta V = Sx$. Таким образом, $\overline{(\Delta V)^2} = S^2\overline{x^2} = S^2kT/\varkappa$. Сила, возвращающая поршень в положение равновесия, будет $F = S\,\dfrac{\partial P}{\partial x}\,x$, где P — давление газа или жидкости. Поэтому $\varkappa = -S\,\partial P/\partial x = S^2\,\partial P/\partial V$. В результате получим

$$\overline{(\Delta V^2)}_T = \frac{kT}{(\partial P/\partial V)_T} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (81.9)$$

Знак T указывает, что в выводе предполагалось *постоянство температуры окружающей среды* (термостата). Если бы вещество внутри объема V было адиабатически изолировано, то знак T следовало бы заменить на S (постоянство энтропии), т. е.

$$\overline{(\Delta V^2)}_S = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S. \qquad (81.10)$$

Формулы (81.9) и (81.10) выражают флуктуации объема *одной и той же массы вещества*, находящейся в термодинамическом равновесии с окружающей средой.

Для идеального газа при постоянной температуре $PV = \text{const}$, так что $(\partial V/\partial P)_T = -V/P$. А так как $PV = nkT$, где n — число молекул в объеме V, то из формулы (81.9) получаем $\overline{(\Delta V)^2} = V^2/n$. Пусть теперь объем V фиксирован, а число молекул идеального газа в нем n меняется из-за тепловых флуктуаций. Если бы объем V увеличился на ΔV, то число молекул в прежнем объеме V уменьшилось бы на $\Delta n = n\Delta V/V$. Отсюда

$$\overline{(\Delta n)^2} = (n/V)^2\,\overline{(\Delta V)^2} = n = \overline{n},$$

что совпадает с прежним результатом (81.7). В окончательном результате различием между n и $\overline{n}$ можно пренебречь, что мы и сделали.

5. Перейдем теперь к вычислению *флуктуаций энергии*. С целью лучшего уяснения метода начнем с вычисления флуктуаций кинетической энергии ε молекулы одноатомного идеального газа в отсутствие

силовых полей. Согласно максвелловскому закону распределения скоростей

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{Z}\int \varepsilon e^{-\alpha\varepsilon}\, d\Gamma, \qquad (81.11)$$

где $\alpha = 1/kT$, $d\Gamma$ — элементы объема пространства скоростей, а Z определяется условием нормировки

$$Z = \int e^{\alpha\varepsilon}\, d\Gamma. \qquad (81.12)$$

Дифференцируя это соотношение по параметру α, получим

$$\frac{dZ}{d\alpha} = -\varepsilon \int e^{-\alpha\varepsilon}\, d\Gamma,$$

и формула (81.11) перейдет в

$$\overline{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha}. \qquad (81.13)$$

Отсюда

$$\frac{d\overline{\varepsilon}}{d\alpha} = -\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2} + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{dZ}{d\alpha}\right)^2 = -\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2} + \varepsilon^2.$$

Аналогично,

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{1}{Z}\int \varepsilon^2 e^{-\alpha\varepsilon}\, d\Gamma = \frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2}. \qquad (81.14)$$

Сравнение этой формулы с предыдущей дает

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \overline{\varepsilon^2} - (\overline{\varepsilon})^2 = -\frac{d\overline{\varepsilon}}{d\alpha},$$

или после подстановки параметра $\alpha = 1/kT$

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = kT^2\,\frac{d\overline{\varepsilon}}{dT}. \qquad (81.15)$$

Так как для идеального одноатомного газа $\overline{\varepsilon} = (3/2)kT$, то в этом случае

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \frac{3}{2}\,(kT)^2. \qquad (81.16)$$

6. Приведенный метод вычисления $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ может быть распространен практически без изменений на случай величин внешнего силового поля. Надо только максвелловское распределение заменить *распределением Больцмана и производить интегрирование не только по скоростям, но и по координатам обычного пространства*. В результате снова получится формула (81.15), в которой, однако, *под ε следует понимать уже полную энергию молекулы, состоящую из кинетической и потенциальной.*

Важно отметить расширение области применимости формулы (81.15) для флуктуации полной энергии ε. Выделим малую часть

(подсистему) изотропной среды (жидкости или газа), находящуюся в статическом равновесии со всей средой, температура T которой поддерживается постоянной. Подсистемой может быть и отдельная молекула. По отношению к выделенной подсистеме окружающая среда играет роль термостата. Из-за обмена энергий между термостатом и подсистемой энергия последней будет непрерывно флуктуировать. *Флуктуации полной энергии ε подсистемы определяются уравнением (81.15). Не имеет значения, меняется ли энергия ε непрерывно (классическая система), или принимает дискретный ряд значений (квантовая система).* Доказательство этого утверждения дается в статистической физике. Оно основано на *каноническом распределении Гиббса,* частными случаями которого являются распределения Максвелла и Больцмана (см. конец следующего параграфа).

В случае макроскопической подсистемы, объем которой поддерживается постоянным, $\overline{\varepsilon}$ имеет смысл *внутренней энергии подсистемы, а $d\overline{\varepsilon}/dT$ — ее теплоемкости C_V при постоянном объеме.* Тогда из формулы (81.15) получается

$$(\overline{\Delta\varepsilon^2})_V = kT^2\,C_V. \tag{81.17}$$

Знак V снова указывает на то, что $(\overline{\Delta\varepsilon^2})_V$ есть средний квадрат флуктуации энергии подсистемы при сохранении ее объема V постоянным.

7. Рассмотрим теперь *флуктуации энтальпии I* подсистемы. Для этого воспользуемся следующим искусственным приемом. Предположим, что подсистема заключена в оболочку с идеально проводящими подвижными стенками, так что объем подсистемы не сохраняется постоянным. Пусть оболочка снаружи подвергается действию постоянных внешних сил, поддерживающих внешнее давление P постоянным. Эти силы увеличивают потенциальную энергию подсистемы на величину PV. Если под ε понимать ту же энергию, что и в предыдущем выводе, то с учетом дополнительной потенциальной энергии PV среднее значение полной энергии подсистемы будет $\overline{\varepsilon} + \overline{PV}$. Но это есть энтальпия подсистемы I. Все предыдущие рассуждения можно повторить без изменений, заменив ε на $\varepsilon + PV$. В результате вместо (81.15) получится

$$(\overline{\Delta I^2})_P = kT^2\,\frac{dI}{dT}. \tag{81.18}$$

Но при $P = \text{const}$ производная dI/dT есть теплоемкость C_P подсистемы при постоянном давлении, а потому

$$(\overline{\Delta I^2})_P = kT^2\,C_P. \tag{81.19}$$

8. Распространим теперь изложенный выше термодинамический метод вычисления флуктуаций на *любые величины*, характеризующие макроскопические свойства подсистемы. Ограничимся при этом *изотропными телами.* Для них любая физическая величина в состоянии термодинамического равновесия есть флуктуация двух других величин, которые могут быть приняты за *независимые переменные.*

Термодинамические величины макроскопических подсистем хотя и испытывают флуктуации, но в случае малости таких подсистем их мгновенные состояния *практически равновесны*. Их состояние также определяется двумя независимыми переменными. Поэтому задача сводится к вычислению тепловых флуктуаций двух независимых переменных. В окончательном результате, определяющем значение среднего квадрата той или иной флуктуации, необходимо указывать, какая из двух величин, выбранных для характеристик состояния подсистемы, *поддерживается постоянной*. Иначе самый результат будет неопределенным, а потому и бессмысленным.

Покажем на примерах, как изложенный метод применяется к вычислению флуктуаций различных физических величин.

Начнем с флуктуаций температуры, предполагая, что рассматриваемая макроскопическая подсистема находится в тепловом контакте с термостатом. Считая температуру T подсистемы функцией независимых переменных V и ε, напишем

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\varepsilon} \Delta V + \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_{V} \Delta\varepsilon.$$

В силу независимости V и ε имеем $\overline{\Delta V \cdot \Delta\varepsilon} = 0$, а потому

$$\overline{(\Delta T)^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\varepsilon}^2 \overline{(\Delta V)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon}^2 \overline{(\Delta\varepsilon)^2}.$$

При постоянном объеме производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_V$ есть теплоемкость подсистемы C_V. Тогда по формуле (81.17) находим

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{1}{C_V^2}\,(\overline{\Delta\varepsilon^2})_V = \frac{kT^2}{C_V}. \tag{81.20}$$

Вычислим теперь *флуктуации энтропии* S подсистемы. В качестве независимых переменных выберем V и ε. Рассуждая как в предыдущем примере, напишем

$$\overline{\Delta V \cdot \Delta\varepsilon} = 0, \quad (\overline{\Delta S^2})_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_V^2 (\overline{\Delta\varepsilon^2})_V.$$

Так как $\partial S/\partial\varepsilon = 1/T$, то с учетом (81.17)

$$(\overline{\Delta S^2})_V = kC_V. \tag{81.21}$$

Если бы независимые переменные были приняты P и I, то получилось бы

$$(\overline{\Delta S^2})_P = kC_P. \tag{81.22}$$

Рассмотрим теперь флуктуации давления P. Примем за независимые переменные V и T. Тогда

$$\overline{\Delta V \cdot \Delta T} = 0, \quad (\overline{\Delta P^2})_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^2 (\overline{\Delta V^2})_T$$

или на основании формулы (81.9)

$$(\overline{\Delta P^2})_T = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \qquad (81.23)$$

Приняв за независимые переменные P и S, мы получили бы

$$(\overline{\Delta P^2})_S = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \qquad (81.24)$$

где $\gamma = C_P/C_V$. При этом было использовано термодинамическое соотношение $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \gamma$ (см. § 47).

Вычислим, наконец, *флуктуации плотности* вещества ρ в объеме V. Задача сводится просто к преобразованию формулы (81.9). Прежде всего заметим, что величина $V\partial P/\partial V$ не зависит от величины объема V. Поэтому в таком выражении V можно заменить удельным объемом вещества v. Тогда

$$(\overline{\Delta V^2})_T = -\frac{VkT}{v(\partial P/\partial v)_T}.$$

Так как масса вещества $V\rho$ в объеме V остается постоянной, то $V\Delta\rho + \rho\Delta V = 0$. Следовательно, $(\Delta\rho)^2 = (\rho/V)^2\,(\Delta V)^2$, а потому

$$V(\overline{\Delta\rho^2})_T = -\frac{\rho^2 kT}{v(\partial P/\partial v)_T}. \qquad (81.25)$$

Чем меньше объем V, тем больше относительные флуктуации плотности в нем.

В т. IV при рассмотрении явления молекулярного рассеяния света мы воспользуемся большинством формул, выведенных здесь.

§ 82. Метод наиболее вероятного распределения в статистике Больцмана

1. Как определять микро- и макросостояния системы, их вероятности и статистические веса — это наиболее фундаментальные и труднейшие вопросы статистической термодинамики, к тому же еще не исследованные до конца. Мы не имеем возможности осветить здесь эти вопросы с исчерпывающей полнотой, так как для этого потребовались бы основательные знания математики, аналитической механики, электродинамики и квантовой механики. Остановимся только на идейной стороне, опуская те вопросы и доказательства, для которых такое знание необходимо.

Рассмотрим сначала систему N тождественных молекул, помещенных в закрытом сосуде с жесткими теплонепроницаемыми стенками. Система может находиться во внешнем постоянном потенциальном силовом поле. Ее полная энергия остается постоянной. Между молекулами должно происходить взаимодействие. Будем предполагать, что это взаимодействие *слабое*. Это значит, что энергия взаимодействия

пренебрежимо мала, и имеет смысл говорить об энергии каждой молекулы в отдельности, а не только об энергии системы в целом. Такое взаимодействие необходимо, так как только благодаря ему в системе и может установиться определенное статистическое распределение.

2. Подойдем к вопросу сначала с классической точки зрения, принимая молекулы за материальные точки, подчиняющиеся законам классической механики. Динамическое состояние системы определяется заданием координат x, y, z и соответствующих им импульсов p_x, p_y, p_z каждой молекулы. Для упрощения терминологии введем воображаемое шестимерное пространство, каждая точка которого характеризуется шестью координатами x, y, z, p_x, p_y, p_z. Такое пространство называется *фазовым пространством* молекулы, а его точки — *изображающими точками в фазовом пространстве*. Таким образом, мгновенное состояние отдельной молекулы полностью характеризуется положением ее фазовой точки в фазовом пространстве, а динамическое состояние всех N молекул — положением фазовых точек этих молекул в том же фазовом пространстве. Переход к микро- и макросостояниям осуществляется так же, как и в § 80. Только вместо объемных ячеек приходится рассматривать *фазовые ячейки*, т. е. *ячейки в фазовом пространстве*. Необходимо, однако, разъяснить, как определять шестимерные объемы фазовых ячеек и вообще конечных областей фазового пространства. Для этого рассмотрим прежде всего случай, когда фазовая ячейка имеет форму бесконечно малого шестимерного прямоугольного параллелепипеда в фазовом пространстве. Так называется совокупность фазовых точек, координаты которых лежат внутри бесконечно малых интервалов $(x, x + dx), \ldots, (p_z, p_z + dp_z)$. Фазовым объемом такого элементарного шестимерного параллелепипеда называется произведение $dx\, dy \ldots dp_z$. Складывая объемы всех элементарных параллелепипедов, заполняющих какую-либо область фазового пространства, получим *фазовый объем этой области*. Разобьем теперь все фазовое пространство молекулы на достаточно малые области с одинаковыми фазовыми объемами. Такие области и называются *фазовыми ячейками*. Число фазовых ячеек в фазовом пространстве молекулы бесконечно велико, поскольку p_x, p_y, p_z могут принимать все значения от $-\infty$ до $+\infty$. Занумеруем фазовые ячейки числами $1, 2, 3, \ldots$ Энергию молекулы, когда она находится в i-й ячейке, обозначим через ε_i. Для определенности нумерацию условимся производить в порядке возрастания энергии ε $(\varepsilon_1 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant \varepsilon_3 \leqslant \ldots)$. Для целей статистики, как мы видели, от полного динамического описания состояния молекулы надо перейти к менее полному и грубому описанию. *Мы будем считать состояние отдельной молекулы описанным полностью, если указано, в какой фазовой ячейке она находится.*

3. Принципиальный недостаток такого описания состояния молекулы состоит в том, что объемы фазовых ячеек не фиксированы. И такая неопределенность в последовательно классической теории не может быть устранена, так как классическая теория допускает только непрерывные изменения состояния. Фазовые ячейки, как бы малы

они ни были, можно дробить бесконечно на более мелкие части, и все же в каждой такой части может еще поместиться бесконечное и непрерывное множество фазовых точек. Но классический способ описания состояния частицы заданием ее координат и импульсов имеет принципиальные границы применимости, определяемые соотношением неопределенности Гейзенберга. Координата x и соответствующий ей импульс p_x могут быть заданы только с неопределенностями δx и δp_x, подчиняющимися условию $\delta x \cdot \delta p_x \gtrsim h$. Поэтому естественно выбрать объем фазовой ячейки равным ch^3, где c — постоянная порядка единицы. Уточнение значения этой постоянной несущественно. Так называемая *полуклассическая теория* полагала $c = 1$. Как выяснилось позднее, при таком выборе число квантовых состояний частицы в полуклассической теории совпадает с числом состояний ее в последовательной квантовой механике. Это обстоятельство и делает целесообразным указанный выбор.

Последовательная квантовая механика вообще отказалась от описания динамических состояний координатами и импульсами частиц. Здесь нет необходимости вдаваться в подробности, как в квантовой механике описываются состояния частиц или их систем. Существенно только, что квантовая механика допускает *дискретные состояния*. Система или частица не может перейти из одного состояния в соседнее непрерывно, так как промежуточных состояний не существует. Переход совершается скачком. Говоря о квантовых состояниях, в дальнейшем мы имеем в виду квантовые состояния отдельной молекулы. При этом молекула не обязательно должна рассматриваться как точечная частица, а может иметь и внутреннюю структуру. Для наших целей достаточно ограничиться так называемыми *стационарными состояниями*, т. е. состояниями, не изменяющимися во времени. Они характеризуются определенными значениями или уровнями энергии молекулы $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ Уровни энергии могут быть *простыми* и *кратными*. Уровень энергии и соответствующее ему квантовое состояние называются *кратными*, или *вырожденными*, если существует несколько состояний молекулы с тем же значением энергии, отличающихся друг от друга значениями других физических величин. В противном случае уровень и квантовое состояние называются *простыми*, или *невырожденными*. Число подуровней, из которых состоит кратный уровень, называется *кратностью уровня* или *кратностью вырождения*. Не теряя общности, мы будем считать все уровни простыми. Если это не так, то достаточно разделить каждый кратный уровень на соответствующие простые подуровни, чтобы свести этот случай к предыдущему.

Описание с помощью квантовых состояний есть *предельно подробное описание*, допускаемое принципами квантовой механики. В этом смысле оно соответствует *динамическому описанию* классической механики. И если квантовые состояния дискретны, то при переходе от квантовой механики к статистике отпадает необходимость в замене этих состояний более грубыми, что необходимо делать в классической статистике. В этом и состоит преимущество квантовой статистики перед классической.

4. Дальнейшие рассуждения не зависят от того, какая принята точка зрения — квантовая или классическая. Чтобы их формально объединить вместе, будем применять квантовую терминологию и в классической теории. Будем говорить, что классическая частица находится в i-м квантовом состоянии с энергией ε_i, если она находится в i-й ячейке своего фазового пространства. Будем предполагать в этом параграфе, что частицы *принципиально различимы*, хотя бы они и были абсолютно тождественны. Это предположение лежит в основе так называемой *статистики Больцмана.* Если его принять, то частицы можно занумеровать, как это делалось в § 80. В последовательно квантовой теории микросостояние системы совпадает с ее квантовым состоянием. Здесь эти понятия тождественны. Микросостояние газа характеризуется числами частиц в каждом квантовом состоянии с указанием их номеров. Для характеристики микросостояния надо указать только числа частиц $N_1, N_2, \ldots$ в каждом квантовом состоянии.

В заданных условиях, в которых находится газ, не все мыслимые микросостояния возможны. Например, если стенки сосуда непроницаемы для частиц, а частицы рождаться и уничтожаться не могут, то будет невозможно микросостояние, в котором одна или несколько частиц находятся вне сосуда. Если система замкнута и ее энергия равна E, то невозможно микросостояние с энергией, отличающейся от E. Все возможные микросостояния системы называются *допустимыми.* Основная гипотеза, принимаемая в статистической механике, состоит в том, что *все допустимые микросостояния замкнутой системы равновероятны.* Если в § 80, когда речь шла только о положениях, но не о скоростях частиц, аналогичная гипотеза не вызывала сомнений и была почти самоочевидной, то здесь ее обоснование потребовало бы весьма сложных и тонких рассуждений. Мы будем считать, что доказательством введенной гипотезы является то, что ее выводы подтверждаются опытом. После всего изложенного ясно, что статистический вес макросостояния и здесь определяется формулой (80.7), т. е.

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}. \qquad (82.1)$$

5. Найдем теперь такое распределение частиц по квантовым состояниям, которому соответствует максимальное значение статистического веса G, а следовательно, и максимальное значение энтропии S. Это и будет состояние статистического равновесия системы, около которого происходят малые флуктуации. При отыскании максимума надо учесть два дополнительных условия:

$$N_1 + N_2 + \ldots = N = \text{const}, \qquad (82.2)$$

$$N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \ldots = E = \text{const}. \qquad (82.3)$$

Первое из них выражает постоянство числа частиц в системе, второе — постоянство ее полной энергии. Только микросостояния, удовлетво-

ряющие этим условиям, являются допустимыми, и только они должны приниматься во внимание. Все прочие микросостояния являются невозможными.

Будем предполагать, что очень велико не только общее число молекул N в сосуде, но и велики числа молекул $N_1, N_2, \ldots$ в каждом квантовом состоянии. Правда, это условие не может быть выполнено для всех N_i. Дело в том, что общее число молекул N, хотя и очень велико, но все же конечно. Поэтому целые числа N_i при достаточно больших номерах i неизбежно станут малыми и даже обратятся в нуль при дальнейшем возрастании i. Однако такие молекулы составляют лишь ничтожную долю от общего числа молекул N, и их наличие никак не скажется на статистическом поведении всего газа. Если целые числа N и N_i очень велики, то они могут быть аппроксимированы непрерывно меняющимися аргументами. Для вычисления факториалов можно воспользоваться формулой Стирлинга (1692–1770)

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \exp\frac{\vartheta}{12N}, \tag{82.4}$$

где $0 < \vartheta < 1$ [1]. Эту точную формулу мы заменим приближенной

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N. \tag{82.5}$$

Относительная ошибка при вычислениях по этой формуле не превосходит $e^{1/(12N)} - 1 \approx 1/(12N)$. Уже при $N = 10$ она меньше одного процента. Подставляя выражение (81.5) в формулу (81.1) и учитывая соотношение (82.2), получим

$$G = \frac{C(N)}{\prod\limits_i (N_i)^{N_i+1/2}}, \tag{82.6}$$

где постоянная C может зависеть только от N. Для энтропии найдем

$$S = -k\sum_i (N_i + 1/2)\ln N_i + \text{const}.$$

Здесь можно пренебречь $1/2$ по сравнению с N_i. Тогда

$$S = -k\sum_i N_i \ln N_i + \text{const}. \tag{82.7}$$

Вместо того чтобы отыскивать максимум статистического веса, удобнее отыскивать максимум энтропии (82.7) при дополнительных условиях (82.2) и (82.3). Применяя метод Лагранжа, варьируем эти выражения и получаем в максимуме

$$\sum \ln N_i \cdot dN_i = 0, \quad \sum dN_i = 0, \quad \sum \varepsilon_i\, dN_i = 0. \tag{82.8}$$

[1] См., например: *Фихтенгольц Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления.— М.: Наука. Т. II (любое издание).

Отсюда

$$\sum (\ln N_i + \beta + \alpha\varepsilon_i)\, dN_i = 0,$$

где α и β — лагранжевы множители, не зависящие от всех переменных N_i. Их выбираем так, чтобы коэффициенты при dN_1 и dN_2 обратились в нуль. Тогда будут равны нулю и коэффициенты при всех остальных dN_i, так как переменные $N_3, N_4, \ldots$ можно принять за независимые. Итак,

$$\ln N_i + \beta + \alpha\varepsilon_i = 0,$$

откуда

$$\overline{N}_i = N_0 e^{-\alpha\varepsilon_i}, \tag{82.9}$$

где $N_0 = e^{-\beta}$ — новая постоянная. Черта над N_i поставлена для того, чтобы подчеркнуть, что речь идет о средних значениях чисел N_i, точнее об их значениях в наиболее вероятном состоянии.

6. Для определения постоянной α заменим адиабатические стенки сосуда теплопроводящими, сохраняя объем сосуда неизменным. Газ в сосуде перестанет быть изолированной системой, но его макроскопическое состояние останется тем же, если только температура окружающей среды равна температуре газа T и поддерживается постоянной. Появятся лишь малые флуктуации энергии, которые при полной изоляции системы были бы невозможны. Но флуктуации не принимаются во внимание при термодинамическом описании систем. Будем теперь бесконечно медленно (квазистатически) изменять температуру окружающей среды. Так как объем газа сохраняется неизменным, то газ не совершает работы, а только обменивается теплотой с окружающей средой. Поэтому $dE = \delta Q = T\,dS$. Энергии квантовых уровней $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ в таком процессе останутся неизменными. Они зависят лишь от внутренней структуры молекулы и от положения стенок сосуда, которое во время процесса не изменяется. Будет происходить лишь *перераспределение молекул между различными уровнями*, т. е. будут меняться средние числа заполнения $\overline{N}_i$. Для изменения энергии газа получаем $dE = \sum \varepsilon_i\, d\overline{N}_i$, а для изменения энтропии, согласно формуле (82.7), $dS = -k\sum \ln \overline{N}_i\, d\overline{N}_i = k\alpha \sum \varepsilon_i\, d\overline{N}_i$, так как $\sum dN_i = 0$. Подставляя эти значения в соотношение $dE = T\,dS$, получаем

$$\alpha = 1/kT, \tag{82.10}$$

а потому

$$\overline{N}_i = N_0 e^{-\varepsilon_i/kT}. \tag{82.11}$$

Это — *распределение Максвелла–Больцмана.* С изложенной здесь точки зрения оно может быть охарактеризовано как *наиболее вероятное распределение*. Кроме того, показано, что *это распределение верно не только в классической, но и в квантовой статистике*. Постоянная N_0 найдется из условия нормировки

$$\sum \overline{N}_i = N_0 \sum e^{-\varepsilon_i/kT} = N. \tag{82.12}$$

Если квантовые уровни молекулы вырождены, то вместо формулы (82.11), очевидно, следует писать

$$\overline{N}_i = N_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{82.13}$$

где g_i — кратность i-го уровня.

7. Найдем еще выражение для энтропии идеального газа через функцию распределения в классической статистике. С этой целью разделим фазовое пространство молекулы на ячейки с равными фазовыми объемами $\Delta\Omega$. Среднее число частиц в i-й ячейке будет $\overline{N}_i = Nf(\varepsilon_i)\,\Delta\Omega$. Подставляя в (82.7) и принимая во внимание, что $\ln\Delta\Omega$ есть величина постоянная, получим

$$S = -kN \sum f(\varepsilon_i) \ln f(\varepsilon_i)\,\Delta\Omega + \text{const},$$

или, заменяя сумму интегралом,

$$S = -kN \int f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon)\, d\Omega + \text{const}. \tag{82.14}$$

8. Заметим, наконец, что формула (82.11) применима для статистического описания не только отдельных молекул, но и макроскопических систем. Возьмем большую изолированную макроскопическую систему Σ, которую можно мысленно разделить на одинаковые малые, но макроскопические подсистемы σ, слабо взаимодействующие между собой. Благодаря такому взаимодействию подсистемы могут обмениваться энергией и находиться в различных квантовых состояниях с энергиями ε_i. К подсистемам применимы все рассуждения, приведенные выше для отдельных молекул. Среднее число подсистем, находящихся в i-м квантовом состоянии, будет по-прежнему определяться формулой (82.11). Но равновесное состояние подсистемы не зависит от того, какой средой она окружена, а зависит только от температуры этой среды. Поэтому можно изменить постановку вопроса. Пусть σ — произвольная макроскопическая система, окруженная любой протяженной средой, температура которой поддерживается постоянной. Такую среду называют *термостатом*, а о σ говорят как о «*системе в термостате*». Формула (82.11) применима и к этому случаю. Число $\overline{N}_i$ определяет относительную вероятность того, что система σ при термодинамическом равновесии находится в i-м квантовом состоянии. Понимаемая в таком смысле формула (82.11) называется *каноническим распределением Гиббса.* Это распределение представляет наиболее общую и удобную основу для построения статистической механики.

В частности, на основе распределения Гиббса можно получить и формулу (81.15) для среднего квадрата флуктуации энергии подсистемы (независимо от того, является ли энергия непрерывной, или может принимать только дискретные значения). Действительно, и в этом случае полностью сохраняют силу все рассуждения, приведенные

в § 81, п. 5. Надо только в этих рассуждениях все интегралы заменить суммами. Но это — чисто формальный момент, не затрагивающий существа вопроса.

§ 83. Статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна

1. Согласно современной квантовой теории все элементарные и сложные частицы разделяются на два класса. К первому классу относятся электроны, протоны, нейтроны и все частицы с так называемым *полуцелым спином*. Эти частицы подчиняются *статистике Ферми–Дирака*. Они называются *фермионами*. Ко второму классу относятся фотоны, π- и K-мезоны и все частицы с *целым спином*. Эти частицы называются *бозонами*. Никаких других возможностей квантовая теория не допускает. Статистика Больцмана, изложенная в предыдущем параграфе, является приближенным предельным случаем, в который переходят при определенных условиях статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна. В настоящем томе нам почти не придется применять эти квантовые статистики. Но, учитывая их важность в самых различных разделах современной физики, необходимо уже здесь, насколько это возможно, изложить их физические (точнее, статистические) основы.

2. Во всех трех статистиках допустимые микросостояния принимаются равновероятными. Но статистики отличаются друг от друга тем, как они определяют микросостояния и статистические веса макросостояний. Статистика Больцмана стоит на точке зрения *принципиальной различимости частиц*, даже когда частицы абсолютно тождественны. Если частица A находится в квантовом состоянии I, а частица B — в квантовом состоянии II, то получится новое микросостояние, когда эти частицы поменяются местами, т. е. частица A перейдет в состояние II, а частица B — в состояние I. Квантовые статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна, наоборот, принимают, что при такой перестановке *никаких изменений не произойдет* — получится в точности то же микросостояние. Обе эти статистики стоят на точке зрения *принципиальной неразличимости тождественных частиц*. Различие между статистиками Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна состоит в следующем. *В статистике Ферми–Дирака принимается, что в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Статистика Бозе–Эйнштейна подобных ограничений не накладывает. Она допускает, что в каждом квантовом состоянии может находится любое число частиц.* Столь различное поведение бозонов и фермионов обосновывается в квантовой механике теории поля. Здесь об этом говорить преждевременно.

Для пояснения рассмотрим две тождественные частицы A и B, которые требуется распределить по трем квантовым состояниям. Состояния будем изображать клетками. Все равновозможные случаи, допускаемые статистикой Больцмана, представлены на рис. 70, слева.

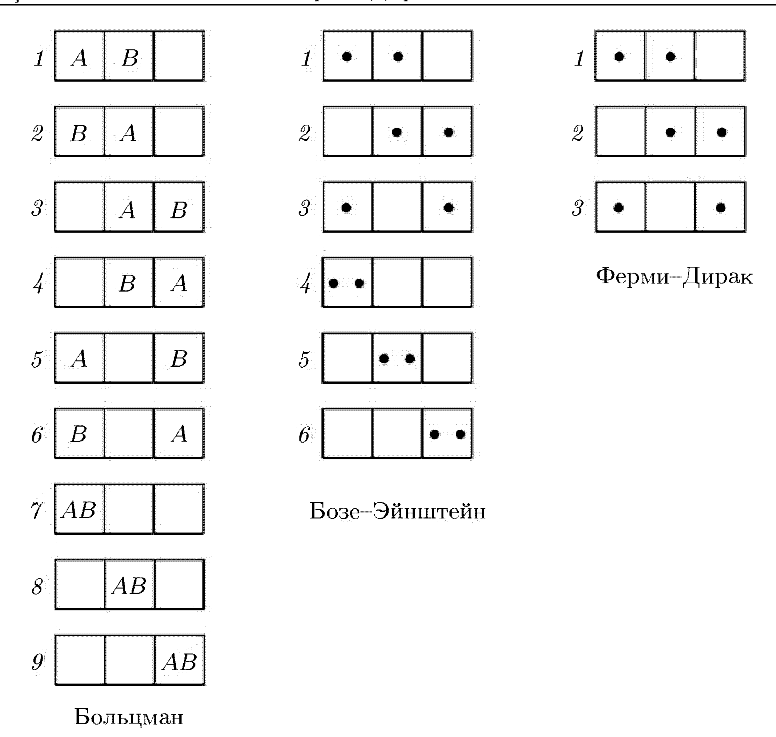


Рис. 70

Всех микросостояний девять, математическая вероятность каждого из них 1/9. По статистикам Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака (рис. 70, в центре и справа), состояния 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 принципиально неразличимы, и каждая пара таких состояний должна рассматриваться как одно состояние. Частицы «обезличены», их уже нельзя обозначать различными буквами A и B, на нашей схеме они обозначены точками. Если частицы являются бозонами, то число всех возможных микросостояний будет шесть, а вероятность каждого из них 1/6. (Если бы вероятность определялась по Больцману, то каждому из первых трех состояний следовало бы приписать математическую вероятность 2/9, а каждому из последних трех 1/9. Поэтому очевидно, что статистики Больцмана и Бозе–Эйнштейна, а также Ферми–Дирака принципиально различны.) Для фермионов последние три распределения, представленные в среднем столбце, реализоваться не могут. Остаются только три микросостояния, изображенные справа. Вероятность каждого из них равна 1/3 (по Больцману она равна 2/9).

3. Прежде чем идти дальше, решим следующую задачу из комбинаторики. Имеется Z квантовых состояний. Требуется определить число способов, с помощью которых по этим состояниям можно распределить N тождественных частиц. Аналогом этой задачи может служить

следующая. Имеется Z квартир, требуется определить число способов заселения их N людьми. При этом предполагается, что люди «обезличены», так что не имеет значения, какой именно человек поселится в той или иной квартире.

Решим эту задачу сначала для фермионов. В этом случае должно быть $Z \geqslant N$, так как при $N > Z$ фермионы разместить по квантовым состояниям нельзя, поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного фермиона. Изобразим все Z квантовых состояний клетками (рис. 71). В заполненной клетке поставим темный кружок, в свободной — светлый. Произведем затем всевозможные перестановки между Z элементами: N темными и $(Z - N)$ светлыми кружками. В результате получатся всевозможные распределения точек по клеткам. Число таких распределений будет $Z!$. Однако это число надо уменьшить в $N!$ раз, так как перестановки между темными кружками не приводят к новым распределениям. Кроме того, его надо уменьшить еще в $(Z - N)!$ раз, поскольку перестановки между светлыми кружками также не приводят к новым распределениям. В результате для числа «расселений» N фермионов по Z квантовым состояниям получаем

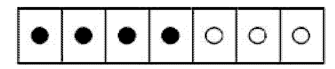


Рис. 71

$$\frac{Z!}{N!(Z - N)!}. \tag{83.1}$$

Допустим теперь, что частицами являются бозоны. В этом случае соотношение между числами Z и N может быть каким угодно. Снова изобразим квантовые состояния Z клетками, разделенными друг от друга $Z - 1$ перегородками (рис. 72). Концы крайних клеток оставим свободными. Разместим в этих клетках совершенно произвольно все частицы — точки. Получим $Z + N - 1$ элементов: N частиц и $Z - 1$ перегородок. Произведем всевозможные перестановки между этими элементами. Получим всевозможные распределения N частиц по Z клеткам. Однако это число надо уменьшить в $N!$ раз, так как перестановки между частицами не приводят к новым распределениям. Кроме того, его надо уменьшить еще в $(Z - 1)!$ раз, поскольку перестановки между перегородками также не приводят к новым распределениям. В результате для числа распределений N бозонов по Z квантовым состояниям получим выражение

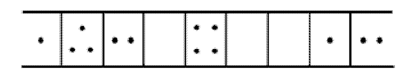


Рис. 72

$$\frac{(Z + N - 1)!}{N!(Z - 1)!}. \tag{83.2}$$

4. Перейдем теперь к выводу распределений Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна. Мы имеем в виду идеальный газ, состоящий из фермионов или бозонов, помещенный в сосуде неизменного объема с твердыми, непроницаемыми адиабатическими стенками. Прежде всего

надо решить, как характеризовать макросостояние газа. С этой целью разделим все квантовые состояния частицы на узкие энергетические слои. Каждый слой состоит из квантовых состояний с одинаковыми или очень близкими значениями энергии частицы. Энергии квантовых состояний в i-м слое заключены в интервале $(\varepsilon_i, \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i)$. Нет необходимости точно фиксировать ширины слоев $\delta\varepsilon_i$. Достаточно потребовать, чтобы выполнялось условие $\delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i$. Кроме того, число квантовых состояний Z_i в энергетическом слое должно быть очень велико. Макросостояние газа характеризуется заданием чисел частиц N_i в каждом энергетическом слое. Понятно, что любая перестановка частиц в слое не меняет ни микро-, ни макросостояние. Определим теперь число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено рассматриваемое макросостояние газа с фиксированными числами N_i, т. е. статистический вес G этого макросостояния. Число способов, которыми можно распределить N_i частиц по Z_i квантовым состояниям i-го слоя, будет

$$G_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!} \quad \text{или} \quad G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$$

для фермионов и бозонов соответственно. Перемножая все G_i, найдем статистический вес рассматриваемого макросостояния всего газа. Таким образом, для фермионов

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}, \tag{83.3}$$

а для бозонов

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}. \tag{83.4}$$

Задача состоит в том, чтобы найти наиболее вероятные распределения, обращающие в максимум выражения (83.3) и (83.4) при дополнительных условиях (82.2) и (82.3). Предполагая, что велики не только Z_i, но и все N_i, поступаем так же, как и в статистике Больцмана. Применяя формулу Стирлинга, находим энтропию газа из фермионов и бозонов:

$$S_{\text{ф}} = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i)] + \text{const}, \tag{83.5}$$

$$S_{\text{б}} = k \sum_i [(Z_i + N_i - 1) \ln(Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i] + \text{const}. \tag{83.6}$$

Из условия максимума с учетом (82.2) получаем

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}\, dN_i = 0 \quad \text{(для фермионов)},$$

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1}\, dN_i = 0 \quad \text{(для бозонов)}.$$

Эти соотношения отличаются от первого соотношения (82.8) только тем, что вместо $\ln N_i$ в них стоят $\ln\dfrac{N_i}{Z_i - N_i}$ и $\ln\dfrac{N_i}{Z_i + N_i - 1}$. Поэтому по аналогии с (82.9) можно сразу написать

$$\frac{\overline{N}_i}{Z_i - \overline{N}_i} = Ae^{-\alpha\varepsilon_i} \quad \text{(для фермионов)}, \tag{83.7}$$

$$\frac{\overline{N}_i}{Z_i + \overline{N}_i} = Ae^{-\alpha\varepsilon_i} \quad \text{(для бозонов)}, \tag{83.8}$$

причем в последней формуле мы пренебрегли единицей по сравнению с $Z_i + \overline{N}_i$. Постоянная α находится из тех же термодинамических соображений, как и в статистике Больцмана. Она оказывается равной прежнему выражению (82.10). Среднее число частиц $\overline{n}_i$, приходящееся на одно квантовое состояние, равно $\overline{N}_i/Z_i$, т. е.

$$\overline{n}_i = \frac{1}{\exp\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT} + 1} \quad \text{(для фермионов)}, \tag{83.9}$$

$$\overline{n}_i = \frac{1}{\exp\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT} - 1} \quad \text{(для бозонов)}. \tag{83.10}$$

Здесь введен новый параметр μ, связанный с A соотношением $A = \exp(\mu/kT)$. Это и есть распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна.

5. Если $\overline{n}_i \ll 1$, то в знаменателях формул (83.9) и (83.10) можно пренебречь единицами, тогда эти формулы переходят в

$$\overline{n}_i = \exp\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} = \text{const}\cdot\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \tag{83.11}$$

т. е. в формулу распределения Больцмана. Значит, *распределением Больцмана можно пользоваться лишь тогда, когда малы «числа заполнения» квантовых ячеек, т. е. при условии* $\overline{n}_i \ll 1$. Об этом уже говорилось в конце § 71. Переход статистик Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна в статистику Больцмана надо понимать в том смысле, что при выполнении условия $\overline{n}_i \ll 1$ формулы (83.9) и (83.10) переходят в больцмановскую формулу (83.11). При этом статистические веса (83.3) и (83.4) отнюдь не переходят в больцмановское выражение (82.1). Однако реальный смысл играют не сами статистические веса, а их логарифмы, точнее, разности логарифмов статистических весов в различных состояниях, определяющие соответствующие приращения энтропии.

6. Для выяснения физического смысла постоянной μ будем пользоваться выражениями для энтропии (83.5) и (83.6). Входящие в них постоянные не существенны, так как они не зависят от числа частиц N. Для конкретности вычислим химический потенциал μ^* ферми-газа. Удобнее всего воспользоваться свободной энергией Ψ. Будем изменять

число частиц в системе N, сохраняя T и V неизменными. Найдем соответствующее приращение свободной энергии $d\Psi$. Поскольку объем V остается неизменным, а частицы между собой не взаимодействуют, то при изменении N энергетические уровни ε_i и соответствующие им числа Z_i меняться не будут. Будут меняться только числа заполнения N_i. Поэтому для приращения энтропии из (82.5) получаем

$$dS = -k\sum_i \ln\frac{N_i}{Z_i - N_i}\,dN_i.$$

В состоянии равновесия имеет место соотношение (83.7), из которого следует $\ln\dfrac{N_i}{Z_i - N_i} = \dfrac{\mu - \varepsilon_i}{kT}$ $\left(\text{так как } A = \exp\left(-\dfrac{\mu}{kT}\right)\right)$. Таким образом,

$$dS = -k\sum_i \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\,\overline{dN}_i.$$

Сумма $\sum \varepsilon_i\,d\overline{N}_i$ дает приращение внутренней энергии dU. Кроме того, $\sum dN_i = d\sum N_i = dN$, где N — общее число частиц газа. В результате получим

$$T\,dS = -\mu\,dN + dU, \quad \text{или} \quad d\Psi = \mu\,dN.$$

Отсюда

$$\mu^* = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu.$$

То же справедливо и в статистике Бозе–Эйнштейна. Мы доказали, таким образом, что в распределениях (83.9) и (83.10) величина μ есть химический потенциал в *термодинамическом смысле*.

7. Химический потенциал μ определяется из условия нормировки

$$\sum Z_i\overline{n}_i = \sum_i \frac{Z_i}{\exp\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \pm 1} = N. \tag{83.12}$$

Очевидно, он зависит от внешних параметров (в нашем случае от объема V), температуры газа T и от числа частиц N. Химический потенциал μ определен с точностью до той же произвольной аддитивной постоянной, что и энергии ε_i. Условимся энергию ε_i наинизшего уровня считать равной нулю. Тогда формулой (83.12) химический потенциал определится однозначно.

Средние числа заполнения $\overline{n}_i$ по своему смыслу не могут быть отрицательными. Это накладывает определенные ограничения на знак μ в случае бозе-газов (т. е. газов, состоящих из бозонов). Именно, из положительности выражения (82.10) следует $\mu \ll \varepsilon_i$ для всех i. В частности, полагая $i = 1$, получаем $\mu \leqslant 0$. Для бозе-газов, таким образом, химический потенциал отрицателен или равен нулю. Для ферми-газов (т. е. газов, состоящих из фермионов) подобного ограничения не существует. Для газов, подчиняющихся статистике Больцмана, также $\mu < 0$. Действительно, формула (83.11) допускает любой знак для μ.

Однако не надо забывать, что эта формула применима при условии $\overline{n}_i \ll 1$. Из него при $i = 1$ снова получаем $\mu < 0$.

8. На рис. 73 *а* сплошной кривой представлено распределение Ферми–Дирака при $\mu > 0$. Если $T \to 0$, то

$$\overline{n}_i \to \begin{cases} 1 & \text{при} \quad \varepsilon_i < \mu, \\ 1/2 & \text{при} \quad \varepsilon_i = \mu, \\ 0 & \text{при} \quad \varepsilon_i > \mu. \end{cases}$$

Это значит, что при $T = 0$ частицы ферми-газа заполняют все квантовые состояния с энергиями $\varepsilon_i < \mu$. Квантовые состояния с более высокими энергиями не заполнены. Говорят, что при $T = 0$ ферми-газ находится в состоянии *полного вырождения*. Кривая, изображающая соответствующее распределение, вырождается в прямоугольник (рис. 73 *б*). Изображать на том же рисунке распределения больцмановского и бозе-газов не имеет смысла, так как для этих газов $\mu < 0$. Сравнение распределений Ферми–Дирака, Бозе–Эйнштейна и Больцмана показано на отдельном рис. 74.

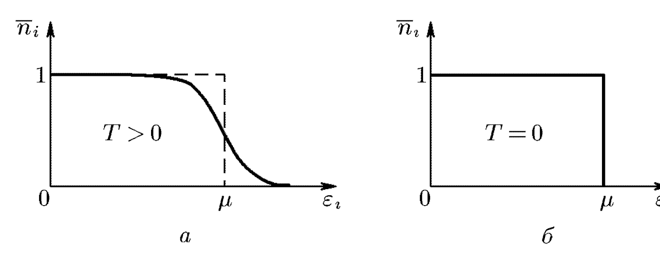


Рис. 73

Интересный характер вырождения при $T \to 0$ имеет бозе-газ. Химический потенциал бозе-газа при $T = 0$ должен обращаться в нуль. Для доказательства предположим, что при $T = 0$ химический потенциал в нуль не обращается ($\mu < 0$). Тогда при любых i (включая $i = 0$) разности $\varepsilon_i - \mu$ были бы положительными. Значит, при $T \to 0$ знаменатель в формуле (83.10) стремился бы к ∞. При $T = 0$ все $\overline{n}_i$ обратились бы в нуль. И так было бы при любом числе частиц N, что очевидно невозможно. Но этого не произойдет, если при $T = 0$ химический потенциал μ также будет равен нулю. Тогда обратятся в нуль только те $\overline{n}_i$, у которых $i \neq 0$ (так как в этом случае $\varepsilon_i - \mu = \varepsilon_i > 0$). Для числа же частиц на энергетическом уровне $\varepsilon_0 = 0$ при $T = 0$ формула (83.10) приводит к неопределенному выражению $\overline{n}_0 = 1/(e^{0/0} - 1)$. Очевидно, что при

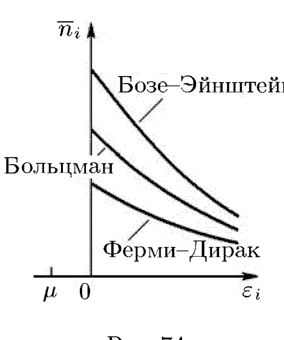


Рис. 74

приближении к абсолютному нулю числа частиц на квантовых уровнях ε_i $(i \neq 0)$ будут стремиться к нулю. Исключение составляют только частицы на нижнем квантовом уровне $\varepsilon_0 = 0$. *При приближении к абсолютному нулю бозе-частицы все более и более будут накапливаться на нижнем квантовом уровне* $\varepsilon_1 = 0$ *и, наконец, все они окажутся на нем при* $T = 0$. Это явление получило называние *бозе-эйнштейновской конденсации*. Разумеется, такая «конденсация» не имеет ничего общего с конденсацией пара в жидкость.

Для применения распределений (82.9) и (82.10) к конкретным вопросам надо знать выражения для энергий ε_i и соответствующих им чисел квантовых состояний Z_i. Это будет сделано в надлежащих местах нашего курса при изучении конкретных явлений.

§ 84. Теорема Нернста

1. В 1906 г. термодинамика обогатилась новым фундаментальным законом, открытым Нернстом (1864–1941) эмпирическим путем. Этот закон получил название *тепловой теоремы Нернста*. Теорема Нернста не может быть логически выведена из остальных начал термодинамики, а потому ее часто называют *третьим началом термодинамики*. Мы не будем останавливаться на первоначальной формулировке теоремы, данной самим Нернстом. Она представляет только исторический интерес. Приведем сразу современную расширенную формулировку теоремы, принадлежащую в основном Планку.

Содержание теоремы Нернста сводится к двум утверждениям. Первое утверждение состоит в том, что *при приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу*. Поэтому имеет смысл говорить об *энтропии тела при абсолютном нуле температур*. Нетривиальность этого утверждения станет очевидной, если обратиться к термодинамическому определению энтропии

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{\delta Q}{T}. \qquad (84.1)$$

(Напомним, что интеграл берется по произвольному пути, квазистатически переводящему систему из начального (нулевого) состояния в конечное.) В подынтегральном выражении температура T стоит в знаменателе. Поэтому не очевидно, будет интеграл сходиться или нет при $T \to 0$. Все зависит от поведения δQ вблизи абсолютного нуля. Первая часть теоремы Нернста как раз и состоит в утверждении, что *интеграл сходится*.

Вторая часть теоремы Нернста утверждает, что *все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, происходят без изменения энтропии*. Из этого утверждения следует, что предел, к которому стремится интеграл (84.1) при $T \to 0$, не зависит от того, в каком конечном состоянии окажется система.

Объединяя обе части вместе, можно дать теореме Нернста следующую формулировку. *При приближении к абсолютному нулю приращение энтропии $S - S_0$ стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений, которые принимают все параметры, характеризующие состояние системы* (например, от объема, давления, агрегатного состояния и пр.).

Теорема Нернста относится только к термодинамически равновесным состояниям систем. К неравновесным и метастабильным состояниям она неприменима. Примером могут служить аморфные твердые тела, например стекла, представляющие собой термодинамически неравновесные системы. Однако они переходят в термодинамически равновесное (кристаллическое) состояние крайне медленно — годами и даже в течение десятков и сотен лет. В этом смысле они и являются метастабильными. Когда говорят о неприменимости к ним теоремы Нернста, то имеют в виду, что эти тела находятся в термостате, охлажденном до абсолютного нуля, и пришли в температурное равновесие с ним. Строго говоря, к неравновесным, в частности, метастабильным состояниям понятие температуры неприменимо. При абсолютном нуле находится термостат, а не само тело. Если бы температура понималась только в таком строго термодинамическом смысле, то указание на неравновесность и метастабильность состояния при формулировке теоремы Нернста было бы излишним.

Если *условиться* энтропию всякой равновесной системы при абсолютном нуле температур считать равной нулю, то всякая неоднозначность в определении энтропии исчезнет. Энтропия, определенная таким образом, называется *абсолютной энтропией*. Теорема Нернста может быть, следовательно, сформулирована следующим образом. *При приближении к абсолютному нулю абсолютная энтропия системы стремится также к нулю независимо от того, какие значения принимают при этом все параметры, характеризующие состояние системы*. Следует, однако, подчеркнуть, что, вопреки распространенному мнению, такой выбор аддитивной постоянной в выражении для энтропии есть не более как *произвольное соглашение*. Энтропия по своей сущности всегда определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Фактическое содержание теоремы Нернста никак не связано с выбором этой постоянной, а целиком сводится к тем двум утверждениям, которые были сформулированы выше.

2. Абсолютный нуль недостижим, поэтому о справедливости тепловой теоремы Нернста можно судить только по поведению вещества вблизи абсолютного нуля температур. Рассмотрим некоторые следствия теоремы Нернста, подтверждающие эту теорему.

Из первой части теоремы Нернста следует, что при приближении к абсолютному нулю теплоемкости C_P и C_V всех тел должны стремиться к нулю. В самом деле, допустим, например, что давление остается постоянным. Тогда $\delta Q = C_P(T')\,dT'$. Теорема Нернста требует, чтобы

интеграл

$$\int\limits_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int\limits_0^T \frac{C_P(T')}{T'}\,dT'$$

сходился. Но это было бы невозможно, если бы при $T = 0$ теплоемкость C_P не обращалась в нуль. В противном случае можно было бы найти температурный интервал $0 \leqslant T' \leqslant T$, в котором теплоемкость C_P всюду отлична от нуля и, следовательно, сохраняет знак. Пусть C — минимальное значение модуля C_P в этом интервале. Тогда предыдущий интеграл по модулю был бы не меньше интеграла

$$\int\limits_0^T \frac{C}{T'}\,dT' = C\int\limits_0^T \frac{dT'}{T'},$$

который логарифмически расходится. Следовательно, должен был бы расходиться и исходный интеграл $\int \frac{C_P}{T'}\,dT'$, а это противоречит теореме Нернста. Получившееся противоречие и доказывает наше утверждение относительно C_P. Аналогично доказывается, что теплоемкость C_V должна вести себя так же.

Полученные следствия доказывают, что теплоемкости вещества обязательно должны зависеть от температуры. Классическая теория теплоемкостей приводит к противоположному выводу и независимости теплоемкости от температуры (см. § 66 и 68). Поэтому *теорема Нернста не может быть истолкована классически.*

3. Обратимся теперь к следствиям из второй части теоремы Нернста. Для этого воспользуемся условиями, что выражения (45.7) и (45.6) являются полными дифференциалами:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Из теоремы Нернста следует, что при абсолютном нуле левые части этих соотношений обращаются в нуль. Должны быть равны нулю и правые части, а потому

$$\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \to 0, \qquad \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \to 0. \qquad (84.2)$$

Это значит, что *при приближении к абсолютному нулю для всех тел должны стремиться к нулю температурный коэффициент объемного расширения и температурный коэффициент давления.*

Однако из уравнения Клапейрона следует, что оба коэффициента (84.2) должны оставаться постоянными вплоть до абсолютного нуля. Это противоречит теореме Нернста. Отсюда следует, что при очень низких температурах уравнение Клапейрона перестает выполняться даже в тех случаях, когда силы взаимодействия между молекулами газа сколь угодно малы. Далее, из второй формулы (84.2) видно, что

вблизи абсолютного нуля давление газа практически не зависит от температуры, а является функцией одной только плотности. Если это имеет место, то говорят, что *газ находится в состоянии вырождения*, а сами газы называют *вырожденными*. Примером вырожденного газа могут служить свободные электроны в металлах уже при обычных температурах (см. § 71). Статистика Больцмана к вырожденным газам неприменима. Эти газы подчиняются либо статистике Ферми–Дирака, либо статистике Бозе–Эйнштейна, в зависимости от того, состоят ли они из фермионов или бозонов.

Внутрення энергия газа в состоянии вырождения практически не зависит от температуры, а только от его плотности. Действительно, согласно термодинамике

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Значения T и $(\partial P/\partial T)_V$ стремятся к нулю при $T \to 0$. Давление P вырожденного газа, как мы видели, от температуры практически не зависит. Поэтому производная $(\partial U/\partial V)_T$, а с ней и внутренняя энергия U становятся функциями одной только плотности. С этим и связано то обстоятельство, что электронный газ в металлах при обычных температурах не вносит сколько-нибудь заметного вклада в теплоемкость.

4. Теорему Нернста можно объяснить, если обратиться к вероятностной интерпретации энтропии с помощью формулы Больцмана (80.5). Для этого надо найти статистический вес состояния системы при абсолютном нуле. Классический подход здесь не годится. Он наверняка привел бы к противоречию с теоремой Нернста. Это связано с тем, что классическая механика, даже при абсолютном нуле температур, допускает непрерывное множество динамических состояний системы. Нужен квантовый подход. Будем понимать под квантовым состоянием состояние системы в целом. Саму систему будем предполагать замкнутой. При абсолютном нуле температур энергия системы минимальна. Число допустимых квантовых состояний системы при этом равно либо единице, если уровень минимальной энергии не вырожден, либо какому-то целому числу, равному кратности вырождения, если этот уровень вырожден. Тем же числом выражается и статистический вес состояния. Поэтому для энтропии по формуле Больцмана (80.5) получается *конечное значение*. Таково объяснение первой части теоремы Нернста.

Дадим теперь объяснение второй части этой теоремы. При изменении внешних параметров, например объема или давления системы, квантовое состояние и энергия системы в этом состоянии изменяются. Кратные уровни могут частично или полностью расщепляться на простые уровни.

Простые уровни могут соединяться в один кратный уровень. Однако *общее число простых уровней остается неизменным*. Система, если она находится в термодинамическом равновесии, при абсолютном

нуле температур занимает самый низкий энергетический уровень, все прочие уровни для нее недоступны. Если при изменении внешних параметров кратность этого уровня не изменяется, то остается неизменным статистический вес, а с ним и энтропия системы, как того требует вторая часть теоремы Нернста. Если же кратность нулевого уровня изменится, то произойдет некоторое изменение и энтропии. Однако это изменение ничтожно, и им можно пренебречь.

Например, если вместо простого уровня появится двойной, то статистический вес возрастет в 2 раза, а энтропия получит приращение $\Delta S = k \ln 2$. Оно ничтожно ввиду малости постоянной Больцмана k. Даже если бы кратность нулевого уровня изменилась в 10^{20} раз, то изменение энтропии составляло бы всего $\Delta S = 20k \ln 10 \approx 46k$. Это — также ничтожная величина. По мере возрастания температуры система переходит на высшие энергетические уровни. Статистический вес макросостояния резко возрастает. Начинает возрастать и энтропия.

ЗАДАЧА

Найти статистические веса ферми- и бозе-газов при абсолютном нуле температур. Убедиться, что эти газы удовлетворяют теореме Нернста.

Решение. Пусть $T = 0$. В случае ферми-газов можно, указать энергетический уровень (с номером $i = n$), обладающий следующими свойствами. Энергетические уровни с номерами $i < n$ заполнены целиком, уровни с номерами $i > n$ свободны. Уровень с номером $i = n$ заполнен частично (или в частном случае полностью). Для заполненных уровней $N_i = Z_i$, для незаполненных $N_i = 0$. В обоих случаях все множители в произведении (82.3), за исключением n-го, равны единице. Множитель с номером n отличен от единицы, если соответствующий ему уровень заполнен частично. Итак,

$$G_{\text{Ф–Д}} = \frac{Z_n!}{N_n!(Z_n - N_N)!}. \qquad (84.3)$$

Аналогично для бозе-газа

$$G_{\text{Б–Э}} = \frac{(Z_1 + N - 1)!}{N!(Z_1 - 1)!}. \qquad (84.4)$$

Если изменяется объем газа, то меняется энергия энергетических уровней. Однако числа Z_1, Z_n, N_n, а также общее число частиц N остаются неизменными. Остаются неизменными статистические веса и энтропии газов. К тому же заключению можно прийти непосредственно на основании формул (83.3) и (83.4), не преобразуя их к виду (84.3) и (84.4). Квантовый (но не классический) больцмановский газ также удовлетворяет теореме Нернста. Однако это замечание имеет чисто формальный характер, так как при абсолютном нуле температур статистка Больцмана неприменима.

§ 85. Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна

1. Квантовая теория в принципе устранила трудности, на которые натолкнулась классическая теория в вопросе о теплоемкости тел. Качественно этот вопрос уже был рассмотрен в § 69. Теперь рассмотрим его количественно. Будем представлять тело как систему N молекул,

слабо взаимодействующих друг с другом. Применим к ней закон распределения Больцмана (81.13), предполагая, что энергетические уровни дискретны. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу в состоянии термодинамического равновесия, определяется выражением

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N}\sum N_i\varepsilon_i.$$

С учетом формулы (81.13) и условия нормировки $\sum N_i = N_0 \times \times \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = N$ получим

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}},$$

или

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z), \qquad (85.1)$$

где введено обозначение

$$Z = \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \qquad (85.2)$$

Выражение (85.2) называется *статистической суммой* или *суммой состояний* и играет важную роль в статистических исследованиях.

2. В качестве примера рассмотрим систему одномерных гармонических осцилляторов. Уровни энергии гармонического осциллятора простые и определяются формулой

$$\varepsilon_i = (i + 1/2)h\nu \qquad (85.3)$$

(см. § 69). Для суммы состояний получаем

$$Z = e^{-\alpha h\nu/2}\sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\alpha h\nu} = \frac{e^{-\alpha h\nu/2}}{1 - e^{-\alpha h\nu}},$$

а для средней энергии осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \qquad (85.4)$$

В последнем слагаемом мы заменили α на $1/kT$.

Слагаемое $h\nu/2$ есть *нулевая энергия* гармонического осциллятора. Она не зависит от температуры и не имеет отношения к тепловому движению. В теории теплоемкости тел ее можно опустить. Если это сделать, то получится

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \qquad (85.5)$$

Эта формула впервые была получена Планком в 1900 г. в его исследованиях по теории теплового излучения. Если $h\nu \ll kT$, что имеет место при высоких температурах, то $e^{h\nu/kT} \approx 1 + \dfrac{h\nu}{kT}$. В этом

приближении (85.5) переходит в классическую формулу

$$\bar{\varepsilon} = kT. \tag{85.6}$$

Такой результат довольно очевиден, так как при $kT \gg h\nu$ возбуждено очень много энергетических уровней, и их дискретность становится несущественной.

3. Формула (85.5) была положена Эйнштейном в основу квантовой теории теплоемкости твердых тел. Он пользовался той же моделью твердого тела, какая применялась в классической теории. Атомы кристаллической решетки рассматривались как гармонические осцилляторы, совершающие тепловые колебания около положений равновесия с одной и той же частотой ν. Осцилляторы брались трехмерными, т. е. обладали тремя степенями свободы. На каждую степень свободы приходится средняя энергия тепловых колебаний $\bar{\varepsilon}$, а на один атом — $3\bar{\varepsilon}$. Внутренняя энергия одного моля определяется выражением

$$U = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{85.7}$$

где N_{A} — постоянная Авогадро. Отсюда получаем для молярной теплоемкости кристаллической решетки твердых тел

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3R(h\nu/kT)^2}{[e^{h\nu/kT} - 1]^2}\, e^{h\nu/kT}. \tag{85.8}$$

Это и есть *формула Эйнштейна.* При высоких температурах, когда $h\nu/kT \ll 1$, она переходит в классическую формулу

$$C_V = 3R.$$

В другом предельном случае низких температур, когда $h\nu/kT \gg 1$, можно пренебречь единицей в знаменателе и получить

$$C_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-h\nu/kT}. \tag{85.9}$$

При $T \to 0$ выражения (85.8) и (85.9) стремятся к нулю, как это требует тепловая теорема Нернста.

4. Впрочем, согласие с опытом носит только качественный характер. По формулам (84.8) и (84.9) при $T \to 0$ теплоемкость C_V слишком быстро стремится к нулю — приблизительно экспоненциально. Опыт показывает, что в действительности приближение теплоемкости к нулю идет по степенному закону, т. е. более медленно. При других температурах формула Эйнштейна также находится только в качественном, но не в количественном согласии с опытом. Однако эти расхождения связаны не с существом квантовой теории, а с упрощением расчета, в котором предполагается, что все гармонические осцилляторы колеблются с одной и той же частотой. На самом деле кристаллическую решетку следует рассматривать как связанную систему взаимодействующих частиц. Малые колебания такой системы получаются в результате наложения многих гармонических колебаний

с различными частотами. Число частот очень велико — порядка числа степеней свободы системы. При вычислении теплоемкости тело можно рассматривать как систему гармонических осцилляторов, но с различными частотами. Задача сводится к вычислению этих частот, т. е. отысканию так называемого *спектра частот*. На это было указано уже самим Эйнштейном.

Задача о спектре частот кристаллической решетки твердого тела рассматривалась Дебаем (1884–1966), а затем Борном (1882–1971) и Карманом (1881–1963). Борн и Карман подошли к решению задачи с последовательно атомистической точки зрения. Это очень трудно. Дебай сильно упростил задачу. *При низких температурах основной вклад в теплоемкость вносят низкочастотные колебания, которым соответствуют малые кванты энергии.* Практически только такие низкочастотные тепловые колебания и возбуждены при низких температурах. Колебания с более высокими частотами, которым соответствуют большие кванты энергии, практически не возбуждены. Но низкочастотный спектр тепловых колебаний твердого тела может быть с достаточной точностью рассчитан методами *механики сплошной среды*, отвлекаясь от атомистической структуры тела. Тогда вычисления становятся довольно простыми. Таким путем Дебай построил простую теорию теплоемкости твердых тел, особенно хорошо согласующуюся с опытом при низких температурах. Согласно этой теории *вблизи абсолютного нуля теплоемкость кристаллической решетки твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры.* Этот результат называется *законом кубов Дебая.* Мы изложим теорию Дебая в т. V (см. § 54).

Теория Эйнштейна, разумеется, применима и к *колебательной теплоемкости* двухатомных или многоатомных газов (см. § 69). Совершенно аналогично может быть построена и теория *вращательной теплоемкости*. Вычисления здесь несколько сложнее из-за более сложной структуры энергетического спектра (см. т. V, § 31, п. 8 и § 51).

5. В металлах, помимо кристаллической решетки, построенной из ионов, имеются еще *свободные электроны*. В простейшей модели их рассматривают как *идеальный электронный газ*. Дело в том, что электрические силы притяжения, действующие на электроны со стороны положительно заряженных ионов, в среднем компенсируются силами отталкивания, действующими со стороны самих электронов. В этой модели вся энергия электронного газа только кинетическая. Поэтому для него применимо уравнение кинетической теории газов (59.8), т. е.

$$PV = \frac{2}{3}\,\overline{E}. \tag{85.10}$$

Но, как мы уже указывали в § 69, электроны практически не вносят никакого вклада в теплоемкость. Формальное объяснение этого было уже дано в § 84 с помощью теоремы Нернста. Приведем теперь более подробное молекулярно-кинетическое (точнее, статистическое) объяснение. Электронный газ в металлах всегда вырожден, так как

температуры вырождения для всех металлов составляют десятки тысяч градусов (см. § 71). При абсолютном нуле распределение электронов по квантовым состояниям представляется прямоугольником (см. рис. 73 *б*). Электроны совершают весьма интенсивное квантованное движение, но совершенно не участвуют в беспорядочном тепловом движении. Энергия этого квантованного движения E и давление P определяются только концентрацией электронов. Это приближенно справедливо и в том случае, когда температура T отлична от нуля, так как для подавляющего большинства электронов распределение носит тот же характер, что и на рис. 73 *а*. Следовательно, эти электроны по-прежнему не участвуют в тепловом движении и не влияют на теплоемкость. «Прямоугольное» распределение электронов нарушается только внутри очень тонкого энергетического слоя вблизи границы $\varepsilon = \mu$. Толщина этого слоя порядка энергии теплового движения kT. Только эти приграничные электроны и участвуют в тепловом движении. Они-то и вносят дополнительный вклад в энергию E и давление P, зависящий от температуры. За счет этих электронов и появляется теплоемкость электронного газа. Но так как пограничных электронов очень мало, то этот вклад также мал. Расчет показывает, что *теплоемкость электронного газа линейно зависит от температуры*, т. е. имеет вид

$$c_{\text{эл}} = \gamma T,$$

где γ — постоянная.

Аналогично можно показать, что и теплоемкость бозе-газа в состоянии вырождения мала и стремится к нулю при $T \to 0$. Особенность в этом случае состоит в том, что при $T = 0$ все частицы газа накапливаются на самом низком уровне с энергией, равной нулю. Поэтому при $T = 0$ не только кинетическая энергия, но и давление бозе-газа обращаются в нуль.

Глава VII
ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

§ 86. Средняя длина свободного пробега

1. Средняя скорость теплового движения газовых молекул определяется формулой (73.6). Уже при комнатной температуре она порядка скорости ружейной пули. Например, при 0 °C для молекул водорода, азота и кислорода $\overline{v}$ равна соответственно 1700 м/с, 455 м/с и 425 м/с. На ранней стадии развития кинетической теории газов столь большие значения скоростей молекул некоторым физикам казались невозможными. Если скорости молекул действительно так велики — говорили они, — то запах пахучего вещества должен был бы распространяться от одного конца комнаты к другому практически мгновенно. На самом деле при отсутствии конвективных потоков воздуха время распространения запаха на такие расстояния может составлять многие минуты и даже часы. Распространение запаха осуществляется посредством медленного *процесса диффузии*.

Для демонстрации медленности диффузии газов можно взять стеклянный цилиндр высоты примерно 30 см, закрытый сверху проволочной сеткой. Вдоль оси цилиндра пропущена тонкая стеклянная палочка или трубка, к которой на равных расстояниях прикреплено около 10 полосок фильтровальной бумаги, смоченных в фенолфталеине. На сетку сверху кладется вата, смоченная нашатырным спиртом. Выделяющийся аммиак диффундирует вниз. Диффузия наблюдается по покраснению полосок фильтрованной бумаги. Через 1–2 минуты начинается покраснение верхней полоски. Нижняя полоска начинает краснеть минут через 20. Аммиак легче воздуха, поэтому его проникновение вниз происходит только в результате диффузии. Стеклянный цилиндр служит для предотвращения возникновения потоков воздуха.

Значительно медленнее происходит диффузия в жидкостях, хотя скорости теплового движения здесь такие же, что и в газах и в твердых телах. Если узкий и высокий стеклянный цилиндр наполнить дистиллированной водой, а затем на дно с помощью специальной трубки осторожно опустить кристаллы медного купороса, то последние растворяться, и начнется диффузия. Чтобы ее заметить на глаз, нужны сутки или несколько суток. А для того чтобы получился однородный раствор по всей высоте цилиндра, требуется несколько месяцев. В твердых телах диффузия происходит еще медленнее, и требуются специальные методы, чтобы ее обнаружить.

Так же медленно происходит выравнивание температур между различными частями неравномерно нагретого газа посредством теплопроводности или выравнивание скоростей макроскопического движения газа посредством сил вязкости.

2. Медленность диффузии и аналогичных ей явлений Клаузиус объяснил *столкновениями молекул*. Молекула газа не все время движется свободно, а время от времени испытывает столкновения с

другими молекулами. Свободно она пролетает короткое расстояние от одного столкновения до следующего. В момент столкновения скорость молекулы испытывает резкое изменение как по модулю, так и по направлению. В результате траектория молекулы получается не прямой, а ломаной линией с большим количеством звеньев. Молекула беспорядочно мечется туда и сюда, и ее общее продвижение вперед происходит сравнительно медленно. Для количественного описания явления Клаузиус ввел понятие *средней длины свободного пробега*, т. е. среднего расстояния, которое пролетает молекула от одного столкновения до следующего.

Для вычисления средней длины свободного пробега будем пользоваться *моделью твердых шаров*. Между столкновениями молекулы шары движутся по инерции прямолинейно и равномерно. В моменты столкновений между молекулами развиваются очень большие силы отталкивания, изменяющие их скорости по величине и направлению. Разумеется, такая грубая модель передает далеко не все черты явлений, которые происходят при столкновениях. Молекулы могут распадаться и соединяться. Атомы могут ионизоваться, переходить в возбужденные состояния и т. д. Все это оставим сейчас без внимания. Модель твердых шаров может приблизительно правильно описать только *процессы рассеяния* молекул, в которых происходят изменения скорости и направления движения этих частиц в результате столкновений их между собой и со стенками сосуда, в котором заключен газ.

Для упрощения расчета предположим, что движется только одна молекула с постоянной скоростью v, а все остальные молекулы неподвижны. Будем называть движущуюся молекулу молекулой A. Вообразим, что с молекулой A жестко связана концентрическая с ней твердая сфера S вдвое большего диаметра. Назовем эту сферу *сферой ограждения* молекулы A. В момент столкновения расстояние между центрами сталкивающихся молекул равно диаметру молекулы d. Следовательно, в этот момент центр неподвижной молекулы, с которой столкнулась молекула A, окажется на поверхности сферы ограждения последней. Очевидно, он не может проникнуть внутрь этой сферы. Между двумя последовательными столкновениями молекулы A ее сфера ограждения описывает цилиндр, длина которого и есть свободный пробег молекулы A. Из таких цилиндров складывается поверхность, описываемая с течением времени сферой ограждения (рис. 75). Для краткости будем называть эту поверхность ломаным цилиндром. Если центр другой молекулы лежит внутри или на боковой поверхности этого цилиндра, то она столкнется с молекулой A. В противном случае столкновения не произойдет.

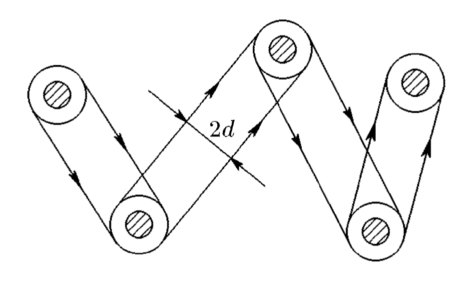


Рис. 75

Пусть V — объем ломаного цилиндра, описываемого сферой S в единицу времени. Среднее число z столкновений движущейся молекулы с остальными молекулами в единицу времени равно среднему числу последних в объеме V, т. е. $z = Vn$, где n — число молекул в единице объема. Мы предполагаем, что средняя длина свободного пробега λ очень велика по сравнению с диаметром сферы ограждения $2d$. Тогда можно пренебречь теми частями объема V, которые приходятся на изломы цилиндра, т. е. при вычислении V цилиндр можно считать прямым, а его высоту равной скорости молекулы v. В этом приближении $V = \sigma v$, где $\sigma = \pi d^2$ — площадь поперечного сечения цилиндра. Следовательно,

$$z = n\sigma v. \tag{86.1}$$

Путь, пройденный молекулой A за единицу времени, равен v. Разделив его на среднее число столкновений z, найдем среднюю длину свободного пробега молекулы:

$$\lambda = 1/n\sigma. \tag{86.2}$$

Из вывода следует, что при получении формул (86.1) и (86.2) можно рассуждать так, как если бы все молекулы, с которыми сталкивается молекула A, были точечными, а радиус молекулы A увеличен вдвое, т. е. молекула A заменена ее сферой ограждения. Такая замена может рассматриваться как вычисленный прием для учета конечных размеров молекул, сталкивающихся с молекулой A. Этот прием будет использован в следующем параграфе при введении понятия эффективного сечения.

Конечно, формулы (86.1) и (86.2) не точны, поскольку в основу их вывода положено предположение, что движется только одна молекула, а все остальные неподвижны. Математически строгий расчет был дан Максвеллом с учетом максвелловского распределения молекул по скоростям. Но в физике уточнение Максвелла мало существенно, так как его расчет выполнен не для реальных молекул, а для модели твердых упругих шаров. Максвелл получил:

$$z = \sqrt{2}\, n\sigma\overline{v} = 1{,}41\, n\sigma\overline{v}, \tag{86.3}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{0{,}707}{n\sigma}. \tag{86.4}$$

Выражения (86.3) и (86.4) отличаются от приближенных формул (86.1) и (86.2) только числовыми коэффициентами, близкими к единице. Это несущественно во всех расчетах, которые сами проводятся с точностью до числовых коэффициентов. Такое положение имеет место в излагаемой ниже теории *явлений переноса — диффузии, внутреннего трения* и *теплопроводности*. Ввиду сложности точной теории этих явлений приходится довольствоваться приближенными расчетами, часто довольно грубыми. В таких расчетах несущественно сохранять числовые множители $\sqrt{2}$ и $1/\sqrt{2}$, что обычно и делается. Упрощенные формулы (86.1) и (86.2) дают не только правильные порядки величин, но, что особенно важно, приводят к верной зависи-

мости числа столкновений и длины свободного пробега от концентрации и размеров молекул.

3. Сам Максвелл получил выражения (86.3) и (86.4) в результате довольно кропотливых и сложных вычислений. Между тем их можно получить из формул (86.1) и (86.2) путем весьма простых рассуждений почти без вычислений. Появление множителя $\sqrt{2}$ становится при этом особенно ясным. Приведем соответствующий вывод.

При рассмотрении процесса столкновения играет роль не абсолютная скорость выделенной молекулы A, а ее скорость *относительно молекулы, с которой она сталкивается.* Выделим мысленно группу молекул, которые движутся относительно молекулы A с одной и той же относительной скоростью $v_{i\,\text{отн}}$. Пусть n_i — число таких молекул в единице объема. Число столкновений z_i молекулы A с молекулами выделенной группы в единицу времени можно найти по формуле (86.1), которая дает $z_i = n_i \sigma v_{i\,\text{отн}}$. Полное число столкновений молекулы A со всеми остальными молекулами найдется суммированием этого выражения по всем скоростным группам, т. е. по всем возможным значениям индекса i:

$$z = \sum_i n_i \sigma v_{i\,\text{отн}}.$$

Введя среднюю относительную скорость

$$\overline{v}_{\text{отн}} = \frac{1}{n} \sum n_i v_{i\,\text{отн}},$$

получим

$$z = n\sigma\overline{v}_{\text{отн}}, \tag{86.5}$$

и, следовательно,

$$\lambda = \frac{\overline{v}}{\overline{v}_{\text{отн}}} \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.6}$$

Задача свелась к вычислению средней относительной скорости $\overline{v}_{\text{отн}}$ какой-либо молекулы относительно всех остальных молекул газа.

4. Для решения этой задачи дадим другую интерпретацию максвелловского закона распределения скоростей. В прежней интерпретации *закон Максвелла давал распределение скоростей всех молекул газа в один и тот же момент времени.* Но на него можно смотреть как на *закон распределения скоростей одной и той же молекулы* (например, молекулы A), которые она последовательно принимает в различные моменты времени. Воспользуемся следующей интерпретацией. Пусть $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_N$ — скорости, принимаемые молекулой A непосредственно после первого, второго и последующих столкновений. Если число N стремится к бесконечности, то эти скорости распределятся по закону Максвелла. Это непосредственно следует из равноправия всех молекул и хаотичности молекулярного теплового движения. В моменты столкновений на молекулу A действуют беспорядочно меняющиеся силы $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \ldots$ Они-то и приводят к установлению максвелловского распределения скоростей молекул A в рассматриваемые моменты времени. Под $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_N$ мы понимаем скорости относительно системы отсчета, в которой газ как целое покоится. Введем теперь скорости молекулы A относительно остальных молекул, которыми она обладала в промежутках между последовательными столкновениями. Пусть $\mathbf{v}_{1\,\text{отн}}$ означает скорость молекулы A после первого столкновения *относительно молекулы, с которой произошло это столкновение*, $\mathbf{v}_{2\,\text{отн}}$ — скорость после второго столкновения *относительно молекулы, с которой произошло это*

второе столкновение, и т. д. Как известно из механики, при рассмотрении относительного движения двух частиц одну из них можно считать неподвижной. Относительное движение второй частицы (например, частицы A) формально описывается уравнением Ньютона, как в неподвижной системе. При этом силы $\mathbf{F}_1$, $\mathbf{F}_2, \ldots$ остаются прежними, но масса частицы A должна быть заменена приведенной массой. Если молекулы одинаковы ($m_1 = m_2 = m$), то приведенная масса равна $m_1 m_2/(m_1 + m_2) = m/2$. Таким образом, при относительном движении все происходит так, как если бы масса молекулы уменьшилась в два раза. Так как силы $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \ldots$ и моменты времени их действия остались прежними, то в эти моменты относительные ускорения молекулы A будут вдвое превосходить ее же ускорение в неподвижной системе отсчета. Отсюда непосредственно следует, что *распределение относительных скоростей молекулы будет максвелловским*. А так как эффективная масса молекулы в относительном движении вдвое меньше m, то все средние относительные скорости окажутся больше соответствующих абсолютных скоростей в $\sqrt{2}$ раз. В частности, $\overline{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2}\,\overline{v}$, и формулы (86.5) и (86.6) переходят в (86.3) и (86.4).

5. Рассмотрим теперь более важный случай, когда сталкивающиеся молекулы различны. Пусть одна молекула сорта 1 с массой m_1 и радиусом r_1 движется в среде молекул сорта 2 с массами m_2, радиусами r_2 и концентрацией n_2. Если бы молекулы сорта 2 были неподвижны, то остались бы справедливыми прежние формулы (86.1) и (86.2). В них надо было бы только заменить z на $\overline{z_{12}}$, n — на n_2, v — на $\overline{v}_1$, σ на $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$. Сферой ограждения молекулы 1 теперь является концентрическая с ней сфера радиуса $d = r_1 + r_2$. Учтем теперь максвелловское распределение скоростей, используя формулы (86.5) и (86.6). На основании изложенного выше средняя относительная скорость $\overline{v}_{\text{отн}}$ и средняя скорость молекулы 1 $\overline{v}_1$ обратно пропорциональны квадратным корням $\sqrt{\mu}$ и $\sqrt{m_1}$, т. е.

$$\overline{v}_{\text{отн}} = \overline{v}_1\,\frac{\sqrt{m_1}}{\mu} = \overline{v}_1\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}, \quad \text{где} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

С учетом соотношения $m_1\overline{v}_1^{\,2} = m_2\overline{v}_2^{\,2}$ этот результат можно представить в более симметричной форме:

$$\overline{v}_{\text{отн}} = \sqrt{\overline{v}_1^2 + \overline{v}_2^2}. \tag{86.7}$$

Для среднего числа столкновений $\overline{z_{12}}$, претерпеваемых молекулой сорта 1 с молекулами сорта 2 в единицу времени, получаем

$$\overline{z}_{12} = n_2\sigma_{12}\sqrt{\overline{v}_1^2 + \overline{v}_2^2}, \tag{86.8}$$

а для средней длины свободного пробега молекулы сорта 1

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_2\sigma_{12}\sqrt{1 + (\overline{v}_2/\overline{v}_1)^2}} = \frac{1}{n_2\sigma_{12}\sqrt{1 + m_1/m_2}}. \tag{86.9}$$

При $m_1 = m_2$ эти выражения переходят в максвелловские формулы (86.3) и (86.4).

6. Наконец, рассмотрим случай смеси двух различных газов. Пусть r_1 и r_2 означают радиусы молекул этих газов, а n_1 и n_2 — их концентрации. Теперь движущаяся молекула может сталкиваться не только с молекулами, себе подобными, но и с молекулами другого типа. В соответствии с этим с ней следует связать две сферы ограждения

в зависимости от того, с молекулами какого типа она сталкивается. Введем четыре величины

$$\sigma_{11} = \pi(2r_1)^2 = 4\pi r_1^2, \quad \sigma_{12} \equiv \sigma_{21} = \pi(r_1 + r_2)^2,$$
$$\sigma_{22} = \pi(2r_2)^2 = 4\pi r_2^2.$$

Для чисел столкновений в единицу времени молекулы первого и молекулы второго газов получаем соответственно (без учета максвелловского распределения скоростей)

$$z_1 = (n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12})\overline{v}_1, \quad z_2 = (n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22})\overline{v}_2, \tag{86.10}$$

а для средних длин свободного пробега

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22}}. \tag{86.11}$$

ЗАДАЧИ

1. Газ состоит из молекул с массами m_1 и m_2, концентрации которых равны соответственно n_1 и n_2. Найти выражение для средней длины свободного пробега молекулы каждого газа с учетом максвелловского распределения скоростей.

Ответ.

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11}\sqrt{2} + n_2\sigma_{12}\sqrt{1 + m_1/m_2}},$$
$$\lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21}\sqrt{1 + m_2/m_1} + n_2\sigma_{22}\sqrt{2}}. \tag{86.12}$$

2. Для приближенного вычисления средней длины свободного пробега молекулы Клаузиус предположил, что все молекулы газа движутся с одинаковыми скоростями, направления которых распределены в пространстве изотропно. Получить выражение для λ в этом предположении.

Решение. Найдем среднюю скорость молекул относительно одной из них (например, правой). Относительная скорость молекулы, движущейся под углом ϑ к скорости первой молекулы v_1, определяется выражением

$$v_{\text{отн}} = 2v \sin\frac{\vartheta}{2}$$

(рис. 76). Число молекул, скорости которых образуют с направлением v_1 углы между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, дается формулой (75.4). Используя ее, получаем

$$v_{\text{отн}} = v\int_0^\pi \sin\frac{\vartheta}{2}\,\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{4}{3}\,v.$$

После этого по формуле (86.6) находим

$$\lambda = \frac{3}{4}\,\frac{1}{n\sigma}. \tag{86.13}$$

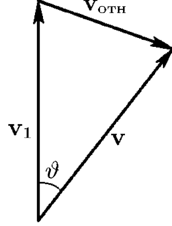


Рис. 76

3. Найти выражение для среднего полного числа столкновений ν молекул газа в единице объема в единицу времени.

Решение. Число столкновений одной молекулы с остальными дается выражением (86.5). Для n молекул его надо умножить на n и разделить на два. Деление на два необходимо потому, что при нашем подсчете каждая молекула учитывается дважды: один раз как ударяющая, другой — как ударяемая. В результате получаем

$$\nu = \frac{zn}{2} = \frac{1}{2} n^2 \sigma \overline{v}_{\text{отн}} = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \sigma \overline{v}. \tag{86.14}$$

4. Газ состоит из смеси двух газов с концентрациями n_1 и n_2. Найти выражение для среднего полного числа столкновений ν_{12} молекул одного газа с молекулами другого газа в единице объема в единицу времени.

Ответ.

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \sigma_{12} \overline{v}_{\text{отн}} = n_1 n_2 \sigma_{12} \overline{v}_1 \sqrt{1 + m_1/2} = n_1 n_2 \sigma_{12} \overline{v}_2 \sqrt{1 + m_2/m_1}. \tag{86.15}$$

§ 87. Эффективное сечение

1. *Площадь сечения сферы ограждения молекулы по большому кругу называется эффективным сечением молекулы, точнее, газокинетическим эффективным сечением молекулы при рассеянии ее на других молекулах.* Если рассеяние происходит на таких же молекулах, то эффективное сечение $\sigma = \pi d^2$, где d — диаметр молекулы. Если же молекула радиуса r_1 рассеивается на молекулах с радиусом r_2, то эффективное сечение будет $\sigma = \sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$.

Понятие эффективного сечения широко используется при рассмотрении различных явлений, возникающих при столкновении частиц. При столкновении частица может изменить направление своего движения, т. е. рассеяться. Она может поглотиться, диссоциировать молекулу или ионизовать атом, с которыми она сталкивается, и т. д. В соответствии с этим говорят об *эффективных сечениях рассеяния, поглощения, диссоциации, ионизации* и пр. Во всех таких случаях при вычислении среднего числа столкновений, приводящих к требуемому результату, можно для наглядности представить, что рассматриваемая частица (будем продолжать называть ее частицей A) окружена некоторой непроницаемой «сферой ограждения», а частицы, с которыми она сталкивается, являются точечными. Если частица A движется, а прочие частицы неподвижны, то они называются *полевыми частицами*, а частица A — *пробной частицей*. Среднее число столкновений пробной частицы с полевыми определяется формулой (86.1), где n — концентрация полевых частиц, а v — скорость пробной частицы относительно полевых. На формулу (86.1) следует смотреть как на определение понятия эффективного сечения σ соответствующего процесса.

В экспериментах по столкновениям ядерных и элементарных частиц более удобна другая интерпретация формулы (86.1) и эффективного сечения. Здесь обычно бывает неподвижна частица A, а прочие частицы налетают и бомбардируют ее. В связи с этим эти частицы, если они движутся параллельно, называются *пучком*, а частица A — *мишенью*, которую они бомбардируют. Величина $I = nv$ есть *интенсивность пучка*, т. е. число частиц, проходящих через единичную

площадку, перпендикулярную к пучку, в единицу времени. Применительно к рассматриваемому случаю формулу (86.1) следует переписать в виде

$$\sigma = \frac{z}{I} = \frac{\Delta N}{I}. \tag{87.1}$$

Величина $\Delta N = z$ означает среднее число частиц, выбывших из пучка в единицу времени в результате столкновений с частицей-мишенью A. Таким образом, можно дать следующее определение эффективного сечения частицы по отношению к какому-либо процессу. *Эффективным сечением σ называется отношение среднего числа частиц, выбывших из пучка в единицу времени при столкновениях, приводящих к требуемому результату* (рассеянию пучка, поглощению, ионизации, прилипанию и пр.), *к интенсивности самого пучка.* Преимущество такой интерпретации эффективного сечения состоит в том, что она не связана ни с какими модельными представлениями.

2. Эффективное сечение тех или иных процессов, вообще говоря, сильно зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц. Рассмотрим, например, *ионизацию атомов* при столкновениях. Если кинетическая энергия $\varepsilon_{\text{отн}}$ относительного движения сталкивающихся атомов меньше *энергии ионизации* атома, то последняя невозможна. Эффективное сечение ионизации равно в этом случае нулю. Когда $\varepsilon_{\text{отн}}$ равна энергии ионизации или превосходит ее, ионизация становится невозможной. Ясно поэтому, что эффективное сечение ионизации должно зависеть от относительной скорости $v_{\text{отн}}$ сталкивающихся атомов. Сильная зависимость эффективного сечение от $v_{\text{отн}}$ имеет место для таких процессов, как поглощение нейтронов атомными ядрами, деление тяжелых атомных ядер под действием нейтронов, химические и термоядерные реакции и пр. Расчет эффективных сечений подобных процессов производится с помощью законов и вычислительных методов квантовой механики. В настоящей главе речь будет идти только о процессах *упругого рассеяния* молекул и атомов на других молекулах и атомах. В этих случаях внутреннее состояние сталкивающихся частиц не изменяется. Эффективное же сечение таких процессов очень слабо зависит от относительной скорости частиц. Вот почему для их изучения можно пользоваться моделью твердых шариков, в которой поперечное сечение σ совсем не зависит от относительной скорости.

3. В действительности наблюдается некоторое уменьшение эффективного сечения рассеяния молекул с увеличением относительной скорости. Объяснение этому было дано Сёзерлендом (1859–1912) в 1893 г. Он использовал модель твердых упругих шаров, но учел силы притяжения, с которыми молекулы действуют друг на друга в промежутках между столкновениями. Силы притяжения несколько сближают молекулы, пролетающие мимо друг друга, и делают возможными некоторые столкновения, которые при отсутствии этих сил не могли бы произойти. Это ведет к увеличению эффективного сечения рассеяния σ.

Исследуем вопрос с количественной стороны. Рассматривая относительное движение, молекулу A будем считать неподвижной, а молекулу B — движущейся (рис. 77). Относительную скорость молекулы B на бесконечности обозначим через $\mathbf{v}_0$. Пусть b — *прицельное расстояние между молекулами*,

т. е. длина перпендикуляра, опущенного из центра молекулы A на направление прямой, вдоль которой направлен вектор $\mathbf{v}_0$. Если молекулы не взаимодействуют и $b > d$, то столкновение между ними невозможно. При наличии

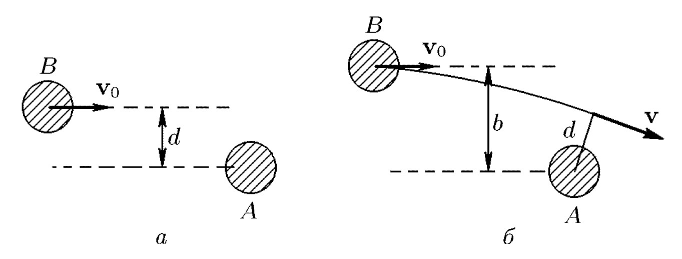


Рис. 77

же сил притяжения столкновение может произойти и в этом случае, как это видно из рис. 77 *б*. Если b — максимальное значение прицельного расстояния, при котором столкновение еще произойдет, то эффективное сечение будет $\sigma = \pi b^2$. Эффективное сечение при отсутствии сил притяжения $\sigma_0 = \pi d^2$. Так как силы — центральные, то по закону площадей $v_0 b = vd$, где v — скорость молекулы B в момент максимального сближения с A. Возведя в квадрат, получим $\sigma v_0^2 = \sigma_0 v^2$. Скорость v найдется из уравнения энергии $(1/2)\mu v^2 = (1/2)\mu v_0^2 + A$, где A — работа центральных сил притяжения при перемещении молекулы B из «бесконечности» в положение максимального сближения с молекулой A, а μ — приведенная масса. Введем кинетическую энергию относительного движения $\varepsilon_{\text{отн}} = (1/2)\mu v_0^2$. Тогда

$$\sigma\varepsilon_{\text{отн}} = \sigma_0(\varepsilon_{\text{отн}} + A),$$

или

$$\sigma = \sigma_0(1 + A/\varepsilon_{\text{отн}}).$$

Эта формула, как ясно из ее вывода, применима в тех случаях, когда имеется всего одна пара взаимодействующих молекул A и B. Применять ее к молекулам газа можно только при условии, когда взаимодействия в газе могут рассматриваться как *парные*. В этом приближении учитываются силы притяжения, действующие на молекулу только со стороны одной молекулы, достаточно сблизившейся с рассматриваемой. Действия всех остальных молекул не учитываются. Так можно поступать, когда газ достаточно разряжен, а молекулярные силы притяжения убывают с увеличением расстояния между взаимодействующими молекулами достаточно быстро. Случаи, когда в разряженном газе сближаются и начинают взаимодействовать три и больше молекулы, маловероятны и по этой причине не принимаются во внимание.

В случае газа $\varepsilon_{\text{отн}}$ может принимать всевозможные значения при переходе от одной пары взаимодействующих молекул к другим. Поэтому целесообразно ввести некоторое *среднее эффективное сечение молекулы*, усреднив $1/\varepsilon_{\text{отн}}$ по всем относительным скоростям. Выполнив это и обозначая усредненное эффективное сечение прежней буквой σ, очевидно, придем к формуле вида

$$\sigma = \sigma_0\left(1 + \frac{S}{T}\right), \qquad (87.2)$$

где S — новая постоянная, называемая *постоянной Сёзерленда*. Она имеет размерность температуры. Формула (87.2) также называется *формулой Сёзерленда*.

4. Если эффективное сечение σ существенно зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц, то формулы (86.14) и (86.15) следует писать в виде

$$\nu = \frac{1}{2} n^2 \langle \sigma v_{\text{отн}} \rangle, \tag{87.3}$$

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \langle \sigma v_{\text{отн}} \rangle, \tag{87.4}$$

причем усреднение должно быть произведено по *всему спектру относительных скоростей частиц газа*, в частности по максвелловскому распределению, если таковое установилось. Формулы (87.3) и (87.4) применяются при расчете скоростей химических и термоядерных реакций. В этих случаях σ очень сильно зависит от $v_{\text{отн}}$. (Для воспламенения горючей смеси надо нагреть ее до некоторой минимальной температуры!) Формула (87.3) дает среднее число реакций в единице объема в единицу времени, когда все реагирующие частицы одинаковы, а формула (87.4) — когда реакции происходят между разными частицами. Если в каждой реакции выделяется энергия E, то, очевидно, энергетическая мощность «реактора», отнесенная к единице объема, будет

$$P = \nu E. \tag{87.5}$$

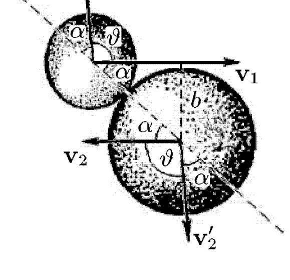


Рис. 78

ЗАДАЧА

Показать, что в системе центра масс рассеяние шаров при упругих столкновениях сферически симметрично.

Решение. Пусть $\mathbf{v}_1$ — скорость первого, а $\mathbf{v}_2$ — скорость второго шаров (рис. 78). В системе центра масс

$$m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = 0.$$

При столкновении шары в этой системе обмениваются нормальными компонентами импульсов, тогда как касательные компоненты их остаются неизменными. Отсюда следует, что скорости шаров в системе центра масс не изменяются по величине, а только поворачиваются на один и тот же угол ϑ (*угол рассеяния*). Пусть α — угол, который образовывали в момент удара начальные скорости шаров с линией центров. Тогда, как видно из рисунка, $2\alpha + \vartheta = \pi$, т. е. $\alpha = \pi/2 - \vartheta/2$. прицельное расстояние $b = d\sin\alpha = d\,\cos(\vartheta/2)$.

Пусть $\sigma = \pi d^2$, а $d\sigma = 2\pi b\,db$ — площадь кольца с радиусами b и $b + db$. Тогда

$$d\sigma = (1/2)\pi d^2 \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Вероятность рассеяния в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$ равна

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{d\Omega}{4\pi},$$

т. е. пропорциональна $d\Omega$. Коэффициент пропорциональности $1/4\pi$ не зависит от ϑ. А это значит, что рассеяние сферически симметрично.

§ 88. Ослабление пучка молекул в газе

1. Допустим, что в газе распространяется *параллельный пучок молекул*. Это может быть *внешний* пучок, состоящий из молекул другого газа. Но пучок может состоять и из молекул *того же газа*. Можно представить себе, например, что в какой-то момент времени в газе отмечены молекулы с определенным направлением скорости. Пусть J_0 — интенсивность пучка, когда он пересекает плоскость AB, перпендикулярную к нему (рис. 79). Найдем интенсивность J того же пучка на расстоянии x от плоскости AB. Возьмем бесконечно тонкий слой газа с толщиной dx и площадью поперечного сечения $S = 1$. Число молекул газа в нем равно $nS\,dx = n\,dx$. Согласно определению эффективного сечения (87.1) среднее число частиц, выбывающих из пучка из-за столкновений с одной молекулой газа, равно $J\sigma$, а из-за столкновений с $n\,dx$ молекулами $dN = J\sigma n\,dx = (J/\lambda)\,dx$. На такую величину уменьшится интенсивность пучка после прохождения слоя dx, а потому

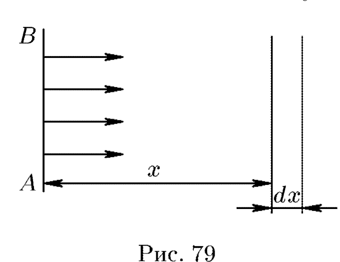


Рис. 79

$$dJ = -\frac{J}{\lambda}\,dx. \tag{88.1}$$

Интегрирование этого выражения дает

$$J = J_0 e^{-x/\lambda}. \tag{88.2}$$

Из-за рассеяния интенсивность пучка убывает экспоненциально. В связи с этим величину $1/\lambda$ называются *коэффициентом рассеяния*. Согласно формуле (88.1) величина dx/λ определяет вероятность рассеяния на пути dx, а $1/\lambda$ — *вероятность рассеяния на единице длины*.

Формуле (88.2) можно также дать следующее толкование. Если N_0 — число частиц, прошедших через площадку AB, то число частиц, прошедших без столкновения расстояние x, определяется выражением

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}. \tag{88.3}$$

Число частиц, претерпевших столкновение в слое $(x, x + dx)$, равно $|dN| = (1/\lambda)\,N_0 e^{-x/\lambda}\,dx$. Средний путь, пройденный частицами без столкновений,

$$\overline{x} = \frac{1}{N_0}\int x|dN| = \frac{1}{\lambda}\int\limits_0^\infty x e^{-x/\lambda}\,dx = \lambda.$$

Он, как и следовало ожидать, совпадает с длиной свободного пробега λ.

2. Формула (88.3) применима также к другому случаю, существенному для излагаемой ниже элементарной теории явлений переноса.

Представим себе, что в некоторый момент времени скорости всех молекул газа изменили направления на противоположные, но сохранили свои модули. Такая замена не скажется на хаотичности движения молекул газа. Однако каждая молекула в точности повторит предшествующее движение, но в обратном направлении. Отсюда получается следующий результат. Пусть площадку AB пересекло N_0 молекул, двигавшихся перпендикулярно к ней. Отметим все эти молекулы. На расстоянии x перед площадкой AB число отмеченных молекул будет $N = N_0 e^{-x/\lambda}$. По мере приближения к площадке AB оно возрастает из-за столкновений. Число отмеченных молекул, претерпевших столкновения между x и $x + dx$, определяется прежним выражением

$$|dN| = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-x/\lambda}\, dx = \frac{N}{\lambda}\, dx.$$

3. На формуле (88.2) или (88.3) основан прямой метод измерения длины свободного пробега. Этот метод был предложен и осуществлен М. Борном и Е. Борман в 1921 г.

Идея опыта состояла в следующем. Путем испарения получался пучок атомов серебра, резко ограниченный диафрагмами. На пути пучка помещались 4 коаксильных диска на расстоянии 1 см друг от друга (рис. 80), в которых были вырезаны одинаковые круглые отверстия с центрами на оси системы. Через них и проходили атомы серебра. На каждом диске прикреплялся стеклянный квадрант, вершина которого лежала на оси системы. (На рис. 80 один из квадрантов изображен сбоку.) Квадранты были повернуты друг относительно друга на 90°, так что на каждый из них направлялась четвертая часть атомов пучка. Вся система помещалась в кварцевой трубке, давление воздуха в которой менялось с помощью насоса и измерялось манометром. Диски охлаждались жидким азотом. На пути от источника атомы серебра частично рассеивались молекулами воздуха, а затем конденсировались на квадрантах, стоящих на пути пучка. Пусть N_1, N_2, N_3, N_4 — числа атомов серебра, осевших на квадрантах. Тогда, согласно формуле (88.3), должно быть

Рис. 80

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\frac{x_2 - x_1}{\lambda}, \qquad \lambda = \frac{x_2 - x_1}{\ln(N_1/N_2)}.$$

Аналогичные соотношения можно написать для каждой пары квадрантов. Отношение N_1/N_2 можно было измерить по степени почернения стеклянных квадрантов, которая находилась путем фотометрирования. Затем, зная расстояние между дисками $(x_2 - x_1)$, можно было найти и среднюю длину свободного пробега λ. Найденные таким путем значения λ удовлетворительно согласуются с результатами других

методов, которые будут изложены ниже. Было показано также, что величина λ обратно пропорциональна давлению воздуха P в трубке, как этого требует формула (86.2).

4. Опыты Борна и Борман дают эффективное сечение рассеяния атомов серебра на молекулах воздуха. Более важным является случай, когда и пучок, и газ состоят из *одинаковых* молекул. Тогда средняя длина свободного пробега λ является *характеристикой самого газа.* Зная ее, можно вычислить эффективное поперечное сечение σ по формуле (86.3), а затем найти и газокинетический диаметр молекулы, связанный с σ соотношением $\sigma = \pi d^2$. Именно таким путем впервые Лошмидтом (1821–1895) были определены геометрические размеры молекул.

Основные сведения о длинах свободного пробега были получены косвенными методами. Они основаны на изучении так называемых *явлений переноса*: вязкости, теплопроводности и диффузии. С феноменологической точки зрения явление вязкости мы рассматривали в томе I в разделе механики жидкостей и газов, а теплопроводности — в гл. 4 этого тома. В следующих параграфах мы изложим эти явления, а также явление диффузии с молекулярно-кинетической точки зрения. Строгая молекулярно-кинетическая теория перечисленных явлений очень сложна. Она сводится к приближенным решениям так называемого *кинетического уравнения Больцмана.* Последнее является *основным* в кинетической теории газов. В принципе оно позволяет найти функцию распределения молекул газа по координатам и скоростям не только в состоянии равновесия, но и тогда, когда в газе происходят различные процессы. Однако уравнением Больцмана мы пользоваться не будем. При изложении упрощенной теории вязкости и теплопроводности газов мы изберем значительно более простой путь, использующий понятие средней длины свободного пробега. В теории диффузии метод средней длины свободного пробега не всегда удобен. Поэтому при изложении теории диффузии мы дополним его другим методом, основанным на *соотношении Эйнштейна* (91.3). Упрощенные теории охватывают все существенные черты явлений переноса. Только значения числовых коэффициентов в формулах получаются не совсем точными.

§ 89. Вязкость и теплопроводность газов

1. Наличие *вязкости* в газах обычно иллюстрируют на следующем примере. Между двумя параллельными пластинками AB и CD (рис. 81 a) находится воздух или другой газ. При движении пластинки CD появляется сила, действующая на пластинку AB и направленная в сторону движения. Эта сила и есть *сила вязкости.* Впрочем, о вязкости можно говорить лишь тогда, когда расстояние между пластинками AB и CD очень велико по сравнению со средней длиной свободного пробега молекулы газа. Тогда от наличия пластин можно отвлечься и

говорить о силах, действующих внутри самого газа. Будем представлять себе газ неограниченным и движущимся стационарно плоскопараллельными слоями в горизонтальном направлении. Скорость этого макроскопического движения u меняется в направлении, перпендикулярном к слоям. Это направление мы примем за ось X (рис. 81 *б*).

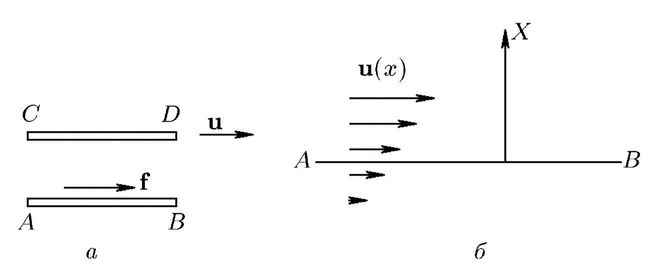


Рис. 81

Таким образом, мы предполагаем, что $u = u(x)$. Рассечем мысленно газ на две половины плоскостью MN, параллельной слоям. Допустим для определенности, что скорость $u(x)$ возрастет с возрастанием x. Тогда верхняя половина газа будет действовать на нижнюю с силой, направленной вправо, а нижняя на верхнюю — с силой, направленной влево. Это и есть силы вязкости.

С молекулярной точки зрения происхождение сил вязкости объясняется следующим образом. Если бы газ покоился, то все направления скоростей его молекул были бы равновероятны. Средняя скорость и среднее количество движения каждой молекулы были бы равны нулю. При наличии *упорядоченного движения* газа средняя скорость молекулы не нуль, а равна $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x)$. С этой скоростью связано количество движения $\mathbf{g} = m\mathbf{u}$, которым обладает рассматриваемая молекула. Такое количество движения условимся называть *упорядоченным*. Молекулы, лежащие над плоскостью AB, обладают большим упорядоченным количеством движения, чем молекулы, расположенные под ней. Переходя из пространства над плоскостью MN в пространство под ней, молекулы передают часть своего упорядоченного количества движения молекулам, с которыми они сталкиваются в пространстве ниже плоскости MN. Это проявляется в том, что газ, расположенный ниже этой плоскости, подвергается действию силы, направленной в сторону скорости $\mathbf{u}$. Аналогично, более медленные молекулы, попадая из «нижнего» пространства в «верхнее», при столкновениях отнимают часть упорядоченного количества движения у молекул, расположенных над плоскостью MN. В результате газ в верхнем пространстве испытывает тормозящую силу, направленную против скорости $\mathbf{u}$. Эти силы и являются силами вязкости.

Для пояснения возникновения вязкости полезна следующая аналогия. Две железнодорожные платформы движутся по параллельным рельсам с несколько отличающимися скоростями. Грузчики, находящиеся на платформе, перебрасывают мешки с песком со своей

платформы на соседнюю. Ясно, что в результате этого быстрее движущаяся платформа будет тормозиться, а медленнее движущаяся — ускоряться.

2. Исследуем теперь явления вязкости газов количественно. Для лучшего уяснения существа дела рассмотрим сначала предельно упрощенный расчет. Будем считать скорости теплового движения всех молекул одинаковыми и равными v. Кроме того, при рассмотрении теплового движения будем рассуждать так, как если бы все молекулы были разделены на шесть одинаковых потоков, параллельных координатным осям. Таким образом, одна шестая всех молекул будет двигаться сверху вниз, одна шестая — снизу вверх. Только молекулы этих двух потоков и участвуют в передаче количества движения. Молекулы остальных четырех потоков движутся параллельно плоскости MN. Они к передаче количества движения прямого отношения не имеют. На тепловое движение молекул сверху вниз и снизу вверх накладывается упорядоченное движение вправо, причем скорость этого движения u однозначно определяется положением молекулы, точнее, ее координатой x. Будем предполагать, что изменения упорядоченной скорости u на длине свободного пробега очень малы по сравнению с тепловой скоростью v. Тогда можно выбрать такую систему отсчета, в которой упорядоченная скорость u в интересующей нас части газа будет также очень мала по сравнению с тепловой скоростью v. В дальнейшем движение рассматривается именно в такой системе отсчета.

Возьмем на плоскости MN (рис. 82) единичную площадку S. Начало координат поместим в той же плоскости. Подсчитаем количество движения, ежесекундно переносимое молекулами газа через площадку S. Число молекул, пересекающих площадку S сверху вниз в единицу времени, определяется формулой (75.1), т. е.

$$N_0 = \frac{1}{6}\,nv.$$

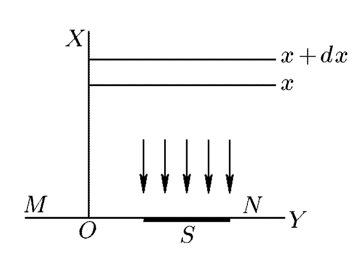


Рис. 82

Пусть N из этих молекул прошли перед площадкой путь x без столкновений. Число N определяется формулой (88.3). Из нее находим, что число молекул, претерпевших последнее столкновение в слое между x и $x + dx$, равно

$$dN = \frac{1}{\lambda}\,N_0 e^{-x/\lambda}\,dx = \frac{nv}{6\lambda}\,e^{x/\lambda}\,dx.$$

При столкновении в этом слое молекула получает количество движения $g(x)$ и, двигаясь далее без столкновений, переносит его через площадку S. Количество движения, переносимое в единицу времени через площадку S всеми N_0 молекулами, определяется интегралом

$$G_+ = \int g(x)\,dN.$$

Так как на длине свободного пробега скорость u меняется мало, то функцию $g(x)$ можно разложить по степеням x, оборвав это разложение на линейном члене, т.е. $g(x) = g_0 + x(dg/dx)_0$. В этом приближении

$$G_+ = g_0 \int dN + \frac{nv}{6\lambda} \frac{dg}{dx} \int_0^\infty e^{x/\lambda} x \, dx.$$

Вычислив интегралы, найдем

$$G_+ = \frac{1}{6}\, nvg_0 + \frac{1}{6}\, nv\lambda \frac{dg}{dx}. \tag{89.1}$$

Заметим, что это выражение можно записать в виде $G_+ = (1/6) \times \times\, nvg(\lambda)$. Отсюда видно, что при вычислении G_+ можно рассуждать так, как *если бы все молекулы, летящие к площадке S, претерпевали последние столкновения на расстоянии λ от этой площадки и далее двигались к ней без столкновений.* Можно пользоваться доказанным положением для сокращения изложения при изучении и других явлений переноса. Отметим только, что концентрация n может меняться в пространстве. Однако это обстоятельство никак не отразится на справедливости формулы (89.1). Действительно, из вывода ясно, что под n следует понимать значение концентрации на самой площадке S, независимо от того, рассматривается ли верхний или нижний пучки молекул, участвующих в переносе величины g. Было бы грубой ошибкой считать, что концентрацию n надо брать на расстоянии $\pm\lambda$ от площадки S, где молекулы претерпели «последние столкновения». Такой способ расчета должен применяться *только к переносимой величине g, но не к концентрации n.*

По аналогии с (89.1) можно утверждать, что молекулы, летящие снизу вверх, переносят в том же направлении количество движения

$$G_- = \frac{1}{6}\, nvg_0 - \frac{1}{6}\, nv\lambda \frac{dg}{dx}. \tag{89.1а}$$

Полное количество движения, ежесекундно переносимое через площадку S в положительном направлении оси X (снизу вверх), найдется вычитанием (89.1) из (89.1а). Оно равно

$$G = -\frac{1}{3}\, nv\lambda \frac{dg}{dx} = -\frac{1}{3}\, nmv\lambda \frac{du}{dx}. \tag{89.2}$$

Этот перенос проявляется в том, что вдоль плоскости MN действует вязкое касательное напряжение

$$\tau_{xy} = \eta\, \frac{du}{dx}, \tag{89.3}$$

где

$$\eta = \frac{1}{3}\, nmv\lambda. \tag{89.4}$$

Мы получили не только *ньютоновский закон вязкости* (89.3), но и нашли *выражение для самой вязкости η.*

3. Но всякий тензор напряжений должен быть *симметричным*. В противном случае нарушался бы закон сохранения момента количества движения (см. т. I, § 74). Поэтому вязкие напряжения должны действовать не только в плоскостях течения газа, но и в плоскостях, перпендикулярных к ним. Необходимо поэтому выяснить, как возникают эти напряжения, и убедиться, что они удовлетворяют условию симметрии $\tau_{xy} = \tau_{yx}$. Ориентируем с этой целью бесконечно малую площадку dS перпендикулярно к направлению течения газа (рис. 83). Таким образом, по-прежнему, предполагается, что газ течет параллельно оси Y, и рассматриваются группы молекул, тепловые скорости которых параллельны оси X. Из-за наличия молекулярного течения молекулы имеют боковую составляющую скорости $u(x)$. Благодаря этому в рассматриваемом случае и появляется поток молекул, пронизывающий площадку dS. Рассмотрим пучок молекул, приходящих сверху. На основании доказанного выше можно рассуждать так, как если бы все молекулы пучка совершили последние столкновения на расстоянии λ от площадки dS (измеренном вдоль оси X). Количество таких молекул, пронизывающих площадку dS в единицу времени, равно $(1/6)\, nu\lambda\, dS$. Переносимое ими количество движения будет $dG_+ = (1/6)\, mvnu\lambda\, dS$ и направлено вниз. Поток молекул, приходящих снизу, будет меньше, а именно $(1/6)\, nu(-\lambda)\, dS$. Связанный с ними поток импульса равен $dG_- = (1/6)\, mvnu(-\lambda)\, dS$ и направлен вверх. Разность этих двух потоков

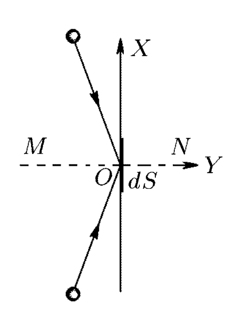


Рис. 83

$$dG = dG_- - dG_+ = -\frac{1}{3}\, mvn\lambda\, \frac{du}{dx}$$

даст полный поток количества движения, переносимый через площадку dS вверх в единицу времени. Он проявляется в появлении касательного напряжения

$$\tau_{yx} = \frac{1}{3}\, mnv\lambda\, \frac{dv}{dx},$$

которое действует в плоскостях, перпендикулярных к направлению течения газа. Таким образом, мы выяснили происхождение «поперечных» касательных напряжений и доказали, что $\tau_{xy} = \tau_{yx}$.

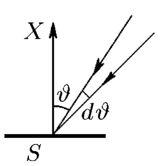


Рис. 84

4. Можно было бы усовершенствовать рассуждения, не прибегая к искусственному разделению молекул на шесть взаимно перпендикулярных потоков. Будем считать сначала, что скорости молекул одинаковы по модулю, но распределены по направлениям изотропно. Рассчитаем касательное напряжение τ_{xy}, действующее в плоскостях, параллельных слоям текущего газа. Расчет касательных напряжений в перпендикулярных плоскостях τ_{yx} производится аналогично. Число молекул

в единице объема, скорости которых направлены под углами между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ к нормали к площадке S (рис. 84), дается выражением (74.5), т. е. равно $(1/2)\, n \sin\vartheta\, d\vartheta$. При подсчете переносимого ими количества движения можно рассуждать так, как если бы все они претерпели последнее столкновение на расстоянии λ от площадки, если это расстояние измерять в направлении движения молекулы, или на расстоянии $\lambda\cos\vartheta$, если его измерять вдоль оси X. Рассматриваемые молекулы переносят сверху вниз количество движения

$$dG_+ = \frac{nv}{2}\sin\vartheta\, d\vartheta\, g(\lambda\cos\vartheta)\cos\vartheta = \\ = \frac{nv}{2} g_0 \sin\vartheta\, \cos\vartheta\, d\vartheta + \frac{nv\lambda}{2}\frac{dg}{dx}\cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Полное количество движения, переносимое сверху вниз, найдется интегрированием этого выражения по ϑ в пределах от $\vartheta = 0$ до $\vartheta = \pi/2$. Оно равно

$$G_+ = \frac{nv}{4} g_0 + \frac{nv\lambda}{6}\frac{dg}{dx}.$$

Аналогично находится количество движения G_-, переносимое снизу вверх. Для полного потока количества движения

$$G = G_- - G_+ = -\frac{nv\lambda}{3}\frac{dg}{dx}$$

получается такое же выражение, как и в более элементарном расчете, приведенном выше, а для η — прежнее выражение (89.4).

Теперь не представляет труда учесть разброс скоростей. Для этого надо только усреднить по всем скоростям произведения $u\lambda$, т. е. вместо (89.4) написать

$$\eta = \frac{1}{3} nm\langle v\lambda\rangle. \tag{89.5}$$

Если же пренебречь зависимостью эффективного сечения σ, а с ним и λ от скорости, то надо усреднять только v, т. е.

$$\eta = \frac{1}{3} nm\lambda\overline{v}.$$

5. Совершенно так же может быть рассмотрено явление *теплопроводности*. Здесь вместо переноса количества движения речь идет о *переносе энергии*. В той области температур, где справедлива *классическая теория теплоемкостей*, энергия молекулы пропорциональна температуре и может быть представлена в виде $\varepsilon = mc_vT$, где c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме. Пусть газ находится между двумя бесконечными проводящими плоскостями, перпендикулярными к оси X, причем температуры их T_1 и T_2 поддерживаются постоянными. Тогда будет происходить передача теплоты совершенно так же, как в аналогичном случае происходит передача количества движения. Для вычисления потока теплоты q можно воспользоваться формулой (89.2), заменив в ней импульс g на энергию $\varepsilon = mc_vT$. Тогда получится

$$q = -\frac{1}{3} nm\overline{v}\lambda c_v \frac{dT}{dx}.$$

Сравнивая эту формулу с (52.3), получаем для теплопроводности газа

$$\varkappa = \frac{1}{3}\, nm\bar{v}c_v\lambda. \tag{89.7}$$

Необходимо отметить, что концентрация в неравномерно нагретом покоящемся газе не может оставаться всюду одинаковой. Для предотвращения возникновения макроскопических движений должно оставаться постоянным по всему объему газа давление P, а следовательно, и произведение nT. В неравномерно нагретом газе это возможно только тогда, когда концентрация n меняется от точки к точке. Но это обстоятельство, как было показано в п. 2, совершенно несущественно для применимости формулы (89.2).

6. Сравнением формул (89.6) и (89.7) получаем интересное соотношение

$$\varkappa/\eta = c_v. \tag{89.8}$$

Опыт в основном подтвердил эту зависимость, но в несколько более общей форме

$$\varkappa/\eta = Ac_v, \tag{89.9}$$

где A — числовой коэффициент порядка единицы. Для разных газов он имеет разные значения и слабо зависит от температуры. В табл. 9 приведены значения коэффициента A для некоторых газов при 0 °C. Расхождение между опытом и теорией, ввиду приближенного характера последней, вполне естественно. Строгая, но очень сложная теория, развитая Чепменом, показала, что для всех сферически симметричных невращающихся молекул $A \geqslant 5/2$. Численные расчеты на специальных моделях молекул (например, твердых шарах) показали, что A лишь немногим больше $5/2$. Значения A для инертных газов согласуются с этим результатом.

Таблица 9

Газ	A	Газ	A
Гелий	2,51	Хлор	1,79
Неон	2,47	Окись углерода	1,91
Аргон	2,53	Окись азота	1,86
Криптон	2,54	Двуокись углерода	1,67
Ксенон	2,57	Закись азота	1,74
Водород	2,02	Аммиак	1,41
Азот	1,97	Метан	1,73
Кислород	1,91	Этилен	1,44

При изложении теории теплоемкостей (см. § 69) было показано, что тепловые вращательные движения молекул прекращаются, если температура газа становится заметно ниже *вращательной характеристической температуры*. Газ ведет себя как одноатомный. Поэтому следует ожидать, что для всех газов коэффициент A при низких температурах должен стремиться к предельному значению $5/2$, какое он имеет для одноатомных газов. Этот вывод был подтвержден Эйкеном (1884–1950) для водорода. Эйкен нашел, что для водорода $A = 2{,}25$ при $T = 81$ K и $A = 2{,}37$ при $T = 21$ K, тогда как при 0 °C $A = 2{,}02$. (Напомним, что вращательная характеристическая температура для водорода $T_r \sim 175$ K).

7. Введя плотность газа $\rho = nm$, формулы (89.6) и (89.7) можно переписать в виде

$$\eta = \frac{1}{3}\,\rho\overline{v}\lambda, \quad \varkappa = \frac{1}{3}\,\rho\overline{v}\lambda c_v. \tag{89.10}$$

Так как λ обратно пропорциональна ρ, то отсюда следует, что *вязкость и теплопроводность не зависят от плотности газа.* К такому выводу впервые пришел Максвелл, и этот вывод показался ему парадоксальным. Однако опыты, поставленные самим Максвеллом и другими физиками, подтвердили указанный вывод.

Независимость вязкости и теплопроводности от плотности газа имеет простое объяснение. Если плотность газа велика, то в переносе импульса и энергии участвует *много молекул.* Однако передача импульса и энергии за время между двумя последовательными столкновениями производится *малыми порциями* и на *малые расстояния.* Если же плотность мала, то уменьшается и число молекул, участвующих в переносе. Но это уменьшение полностью компенсируется тем, что теперь молекулы переносят импульс и энергию *более крупными порциями* и на *большие расстояния.*

8. Однако так будет происходить только до тех пор, пока плотность газа ρ не очень мала. Допустим, по-прежнему, что речь идет о передаче импульса или тепла от одной пластинки к другой, ей параллельной. *Независимость коэффициентов η и $\varkappa$ от плотности ρ справедлива до тех пор, пока расстояние между пластинками d велико по сравнению с длиной свободного пробега λ.* В противоположном случае, когда $\lambda \gg d$, столкновения между молекулами самого газа в явлениях переноса перестают играть роль. Существенными становятся только столкновения молекул со стенками сосуда, в котором заключен газ. Молекула, столкнувшись с горячей стенкой, получает от нее кинетическую энергию и переносит ее к более холодной стенке, не испытывая промежуточных столкновений. То же можно сказать и о переносе импульса. Ясно, что в таком случае перенос тепла или импульса будет происходить тем медленнее, чем сильнее разрежен газ. Такой перенос формально может быть описан прежними формулами (89.3) и (52.3). Только теперь η и $\varkappa$ лишь условно можно назвать вязкостью и теплопроводностью газа. Они зависят не только от свойств самого газа, но и от расстояния между пластинками. Их можно оценить прежними формулами (89.6) и (89.7), заменив величину λ на расстояние d между пластинками. Таким образом, *независимость вязкости и теплопроводности от плотности газа имеет место лишь до тех пор, пока длина свободного пробега λ мала по сравнению с какими-то характерными размерами сосуда d* (например, расстоянием между противоположными стенками, когда они параллельны). *Когда λ и d становятся сравнимыми друг с другом, при уменьшении плотности коэффициенты η и $\varkappa$ начинают убывать. В дальнейшем это убывание идет по линейному закону: коэффициенты η и $\varkappa$ становятся пропорциональными плотности ρ.* На этом основано устройство *сосуда Дьюара* (см. § 1). Пока расстояние d между двойными стенками сосуда

Дьюара велико по сравнению с λ, откачка газа из пространства между этими стенками ничего не дает для теплоизоляции. Но она становится эффективной после перехода через промежуточную область, в которой $\lambda \sim d$.

9. Закон Максвелла о независимости вязкости и теплопроводности от плотности должен нарушаться и для плотных газов, когда размеры молекул уже не могут считаться пренебрежимо малыми по сравнению с длиной свободного пробега. Опыт показывает, что в таких случаях вязкость газов с повышением плотности возрастает, особенно быстро при низких температурах. Для паров, близких к конденсации, может играть роль и то обстоятельство, что молекулы группируются в агрегаты, состоящие из нескольких молекул. При обычных плотностях для большинства газов наблюдающаяся зависимость η от плотности едва ли выходит за пределы вероятных ошибок измерений. Слабая же зависимость от плотности в этих случаях может быть объяснена действием молекулярных сил, которые в элементарной теории переноса не учитываются.

10. В заключение кратко остановимся на вопросе о зависимости коэффициентов переноса η и $\varkappa$ от температуры. С этой целью подставим в формулы (89.6) и (89.7) значение λ из (86.2). Получим

$$\eta = \frac{m}{3\sigma}\,\overline{v}, \quad \varkappa = \frac{mc_v}{3\sigma}\,\overline{v}. \tag{89.11}$$

Если считать σ не зависящим от температуры, то оба коэффициента η и $\varkappa$ будут пропорциональны $\overline{v}$, т. е. $\sqrt{T}$. На самом деле они растут с увеличением температуры быстрее. Отсюда следует, что эффективное сечение σ убывает с увеличением температуры. Это можно объяснить действием молекулярных сил. Например, если воспользоваться формулой Сёзерленда (87.2), то для вязкости получится

$$\eta = \frac{A\sqrt{T}}{1 + S/T}, \tag{89.12}$$

где A — постоянная. Для некоторых газов эта формула хорошо передает изменение коэффициента η с изменением температуры в довольно широких диапазонах температур. Так, например, это установлено на опыте для N_2 (температурный интервал от -76 до $250\,^\circ$C) и CO_2 (от -21 до $302\,^\circ$C). Постоянные Сёзерленда для этих газов в указанных температурных интервалах равны 103 K (для N_2) и 240 K (для CO_2). При низких температурах формула (89.12) дает слишком малые значения η для всех газов. К водороду и гелию формула (89.12) применима плохо. Так, для гелия значения S, обеспечивающие совпадение формулы (89.12) с опытом, возрастают от 80 при обычных температурах примерно до 200 для температур, близких к $800\,^\circ$C.

ЗАДАЧИ

1. Определить расход массы газа Q при изотермическом стационарном пуазейлевом течении его вдоль прямолинейной трубы длины l с постоянным поперечным сечением S.

Решение. Возьмем бесконечно малый участок трубы длины dx. При течении на этом участке газ можно считать несжимаемым и применить к нему формулу Пуазейля (1799–1869)

$$Q = -C\,\frac{\rho S^2}{\eta}\,\frac{dP}{dx},$$

где C — постоянная, для круглой трубы $C = 1/8\pi$ (см. т. I, § 97). Исключая плотность ρ с помощью уравнения Клапейрона, получим

$$Q = -C\,\frac{\mu S^2}{\eta RT}\,P\,\frac{dP}{dx}.$$

Расход Q при стационарном течении одинаков вдоль всей трубы. Вязкость η зависит только от T и при изотермическом течении остается постоянной. Поэтому интегрирование дает

$$Q = C\,\frac{\mu S^2}{2\eta RT}\,\frac{P_1^2 - P_2^2}{l}. \tag{89.13}$$

2. Найти стационарное распределение температур в плоскопараллельном слое газа, на границах которого поддерживаются постоянные температуры. Считать, что $k \sim \sqrt{T}$. То же для сферического и цилиндрического слоев (см. § 53).

Ответ. В формулах § 53 надо сделать замену $T \to T^{3/2}$, $T_1 \to T_1^{3/2}$, $T_2 \to T_2^{3/2}$.

§ 90. Самодиффузия в газах

1. Допустим, что закрытая горизонтальная труба разделена на две части перегородкой. По одну сторону перегородки находится какой-то газ 1, а по другую — газ 2. Пусть давления и температуры обоих газов одинаковы. Если удалить перегородку, то газы начнут перемешиваться. Причиной этого является хаотическое тепловое движение молекул. Спустя некоторое время концентрации компонентов смеси станут одинаковыми по обе стороны перегородки. Такое проникновение молекул одного газа в среду молекул другого газа называется *взаимной, или концентрационной, диффузией газов*. Для наблюдения диффузии трубу можно расположить и вертикально. Только в этом случае сверху перегородки должен находиться более легкий, а снизу — более тяжелый газ.

Если газы по обе стороны перегородки тождественны, то диффузия также будет происходить. В этом случае она называется *самодиффузией*. Макроскопически самодиффузию наблюдать нельзя, так как из-за тождественности молекул она не может проявиться ни в каком макроскопическом явлении. Для наблюдения самодиффузии надо как-то «пометить» часть молекул газа. Практически это можно сделать, если вместо однородного газа взять смесь двух изотопов его, один из которых является радиоактивным. Можно также взять смесь двух различных газов (например, CO и N_2), молекулы которых одинаковы по массе и практически имеют одинаковые размеры.

2. Допустим, что концентрации «меченых» молекул n_1 и «немеченых» n_2 меняются в направлении оси трубы. Примем эту ось за координатную ось X. Если общая концентрация частиц $n = n_1(x) + n_2(x)$ и температура газа остаются постоянными, то будет постоянно и давление во всем газе. Поэтому макроскопическое движение в газе

возникнуть не может, и перемешивание молекул возможно за счет одной только диффузии. Молекулы газа 1 и молекулы газа 2 будут диффеʼренцировать в противоположных направлениях — от мест большей концентрации к местам меньшей концентрации. Для количественного описания явления введем понятие *диффузионного потока. Диффузионным потоком Γ называется количество молекул рассматриваемого типа, проходящих при диффузии через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту концентрации, в единицу времени.* Задача теории диффузии сводится к вычислению диффузионных потоков.

Для вычисления потоков Γ_1 и Γ_2 обоих газов при самодиффузии можно воспользоваться формулой (89.2). Роль «переносимой величины» g в этом случае играют относительные концентрации газов $c_1 = n_1/n$ и $c_2 = n_2/n$. Подставляя их в (89.2), находим для диффузионного потока первого газа

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{3}\,n\overline{v}\lambda\,\frac{dc_1}{dx} = -\frac{1}{3}\,\overline{v}\lambda\,\frac{dn_1}{dx}.$$

Аналогичное выражение напишем для газа 2. Таким образом,

$$\Gamma_1 = -Dn\,\frac{dc_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -Dn\,\frac{dc_2}{dx}, \quad \text{где} \quad D = \frac{1}{3}\,\overline{v}\lambda. \tag{90.1}$$

Так как полная концентрация $n = n_1 + n_2$ остается постоянной, то формулы (90.1) можно также записать в виде

$$\Gamma_1 = -D\,\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D\,\frac{dn_2}{dx}. \tag{90.2}$$

Но если величина n не постоянна, а меняется в пространстве под действием какой-либо причины (например, силового поля или градиента температуры), то формулы (90.2) становятся непригодными. В таких случаях надо пользоваться более общими формулами (90.1).

Из постоянства полной концентрации $n = n_1 + n_2$ следует $dn_1/dx + dn_2/dx = 0$, а потому $\Gamma_1 = -\Gamma_2$. Диффузионные потоки обоих газов одинаковы по модулю, но направлены противоположно.

Формулы (90.1) показывают, что *диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации*. Это — *закон Фика*. Величина D называется *коэффициентом диффузии*. В случае самодиффузии она определяется выражением

$$D = \frac{1}{3}\,\overline{v}\lambda. \tag{90.3}$$

3. Закон Фика справедлив и для взаимной диффузии различных газов. Однако здесь формула (90.3), вообще говоря, неприменима. Ею можно пользоваться только в тех случаях, когда концентрация рассматриваемого газа очень мала по сравнению с концентрацией другого газа смеси. При выполнении этого условия средняя длина свободного пробега молекул рассматриваемого газа λ определяется столкновениями их только с молекулами другого газа смеси. Взаимные же столкновения между молекулами рассматриваемого газа, ввиду

малости его относительной концентрации, роли не играют. Аналогичная ситуация встречается и при *диффузии нейтронов* в графите. Это явление используется для *замедления нейтронов* в ядерных реакторах (см. т. V, § 95). Ввиду малости концентрации нейтронов последние ведут себя как молекулы идеального газа, сталкивающиеся время от времени с ядрами атомов графита. Диффузия нейтронов хорошо описывается формулой (90.3). Длина свободного пробега нейтронов в графите порядка сантиметра.

Когда концентрации обоих газов в смеси одного порядка, то при построении теории концентрационной диффузии по методу средней длины свободного пробега надо вводить две средние длины свободного пробега: для молекул первого и второго газов. Эти длины свободного пробега являются характеристиками рассматриваемой смеси газов. Теория получается довольно громоздкой и плохо согласуется с экспериментом. Лучшие результаты дают теории, в которых понятие длины свободного пробега не используется. Мы изложим в § 92 один из вариантов приближенных теорий такого типа, в основе которого лежит *формула Эйнштейна*, выводимая в следующем параграфе.

§ 91. Связь диффузии с подвижностью частицы

1. Понятием *подвижности* мы уже пользовались в § 64 при рассмотрении теории броуновского движения. Там это понятие применялось к броуновским частицам, движущимся в жидкости под действием постоянных сил. Но оно применимо и к частицам молекулярных и атомных размеров, например к ионам, движущимся в электролите. На заряженный ион в постоянном электрическом поле действует постоянная сила $\mathbf{F}$, пропорциональная напряженности электрического поля. Кроме того, при движении ион испытывает столкновения с окружающими молекулами и ионами. При отсутствии внешней силы $\mathbf{F}$ движение иона было бы *полностью беспорядочным*. При наличии постоянной силы $\mathbf{F}$ появляется *преимущественное направление скорости иона*. На беспорядочное тепловое движение накладывается *регулярное движение* в направлении силы $\mathbf{F}$. Скорость этого регулярного движения обозначим через $\mathbf{u}$. Вектор $\mathbf{u}$ есть не что иное, как средняя скорость, с которой перемещается ион: $\mathbf{u} = \langle \mathbf{v} \rangle$. Если электрическое поле не очень сильное, то установившаяся скорость иона пропорциональна приложенной к нему силе $\mathbf{F}$. К этому случаю и относится понятие подвижности. *Подвижностью частицы называется коэффициент пропорциональности B между регулярной скоростью* $\mathbf{u}$ *и силой* $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{u} = B\mathbf{F}. \tag{91.1}$$

Несущественно, что частицами являются ионы. Все сказанное справедливо и для молекул, и для любых других частиц.

2. Допустим теперь, что имеется «газ» каких-то частиц в постоянном и однородном силовом поле. «Газ» настолько разрежен, что силам взаимодействия между его частицами можно полностью пренебречь.

Примером такого «газа» может служить совокупность броуновских частиц, взвешенных в жидкости. Другим примером является обычный идеальный газ в силовом поле. Если $\mathbf{F}$ — сила, действующая на частицу «газа» в силовом поле, то потенциальная энергия ее в этом поле будет $\varepsilon_p = -Fx$. (Предполагается, что ось X направлена в сторону действующей силы.) Если состояние стационарно, а температура постоянна, то концентрация частиц «газа» меняется в пространстве в соответствии с формулой Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) = n_0 \exp\frac{Fx}{kT}. \tag{91.2}$$

Но микропроцессы не прекращаются даже тогда, когда состояние стационарно. Поскольку есть градиент концентрации, в газе происходит диффузия. Диффузионный поток в положительном направлении оси X определяется выражением $\Gamma_{\text{диф}} = -D\,dn/dx$. А так как «газ» находится в силовом поле, то существует также и «силовой поток» молекул с плотностью $\Gamma_{\text{сил}} = B\,Fn$. В состоянии равновесия должно быть

$$-D\frac{dn}{dx} + B\,Fn = 0.$$

Подставляя сюда выражение (91.2), получаем после сокращения на n

$$D = kTB. \tag{91.3}$$

Это соотношение между диффузией и подвижностью частицы было установлено Эйнштейном и носит его имя.

§ 92. Концентрационная диффузия в газах

1. Рассмотрим теперь смесь двух различных газов с концентрациями n_1 и n_2, изменяющимися в направлении оси X. Давление и температура смеси предполагаются постоянными, так что общая концентрация $n = n_1(x) + n_2(x)$ — одна и та же во всем газе. Диффузионные потоки газов определяются выражениями

$$\Gamma_1 = -D_{12}\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D_{21}\frac{dn_2}{dx},$$

где D_{12} — *коэффициент диффузии газа 1 в газ 2*, а D_{21} — *коэффициент диффузии газа 2 в газ 1*. Благодаря наличию диффузионных потоков на тепловое движение газов накладывается упорядоченное движение их в направлении оси X. Скорости такого упорядоченного движения обозначим через $\mathbf{u}_1$ и $\mathbf{u}_2$. Согласно соотношению Эйнштейна (91.3) вычисление коэффициентов диффузии D_{12} и D_{21} сводится к вычислению подвижностей молекул газов. Этим методом мы и воспользуемся.

2. Вычислим подвижность B_1 молекул первого газа. Для этого рассмотрим какую-либо одну молекулу этого газа, которую назовем молекулой 1. Решим сначала следующую задачу. Какая постоянная сила $\mathbf{F}_1$ должна действовать на молекулу 1, чтобы поддерживать ее регулярное движение с постоянной скоростью $\mathbf{u}_1$? Если эта сила будет найдена, то подвижность B_1 найдется из соотношения $\mathbf{u}_1 = B_1\mathbf{F}_1$. Ясно, что сила $\mathbf{F}_1$ в среднем должна

уравновешиваться силами ударов, действующими на молекулу 1 при столкновениях. При ее вычислении можно отвлечься от изменения концентраций n_1 и n_2 в пространстве и считать эти концентрации постоянными. Тогда столкновения молекулы 1 с молекулами того же (первого) газа можно не принимать во внимание. Они движутся с той же упорядоченной скоростью $\mathbf{u}_1$, а потому столкновения с ними не вносят никакого вклада в величину интересующей нас силы. Надо учесть столкновения только с молекулами второго газа.

Пусть z_{12} — число столкновений, претерпеваемых молекулой 1 в одну секунду с молекулами второго газа, а $\Delta\mathbf{p}_1$ — изменение ее импульса при одном столкновении. Полное изменение импульса молекулы 1 в одну секунду в результате столкновений с молекулами второго газа будет $z_{12}\,\Delta\mathbf{p}_1$. Если у этой величины изменить знак и усреднить ее по всем столкновениям, то мы и получим интересующую нас силу $\mathbf{F}_1$. Среднее значение произведения двух величин, вообще говоря, нельзя заменять произведением средних значений этих величин. Однако если сделать такую замену, то это может сказаться только на несущественном числовом коэффициенте порядка единицы. Поэтому в целях упрощения вычислений примем $\mathbf{F}_1 = -\overline{z}_{12}\,\langle\mathbf{p}_1\rangle$. Среднее число столкновений $\overline{z}_{12}$ дается выражением (86.8). Что касается величины Δp_1, то при усреднении выпадет та часть ее, которая связана с тепловым движением. Поэтому от теплового движения молекулы 1 можно отвлечься и написать $\langle\Delta\mathbf{p}_1\rangle = m_1\,\langle\Delta\mathbf{u}_1\rangle$. Точно так же можно отвлечься от теплового движения молекулы 2, с которой сталкивается молекула 1. Таким образом, задача свелась к рассмотрению столкновения двух молекул с массами m_1 и m_2, которые в лабораторной системе отсчета движутся со скоростями $\mathbf{u}_1$ и $\mathbf{u}_2$. Центр масс этих молекул движется со скоростью $V = \dfrac{m_1\mathbf{u}_1 + m_2\mathbf{u}_2}{m_1 + m_2}$. Если молекулы считать идеально упругими шарами, то в системе центра масс они рассеиваются сферически симметрично (см. задачу к § 87). Это означает, что в системе центра масс средние скорости упорядоченного движения молекул после столкновения равны нулю. Значит, в лабораторной системе обе эти скорости будут равны $\mathbf{V}$. Поэтому для среднего изменения скорости $\mathbf{u}_1$ при столкновении получим

$$\langle\Delta\mathbf{u}_1\rangle = \mathbf{V} - \mathbf{u}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\,(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1),$$

а потому

$$\mathbf{F}_1 = \overline{z}_{12}\,\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\,(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = \overline{z}_{12}\,\mu(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2), \tag{92.1}$$

где μ — приведенная масса.

Заметим, между прочим, что если бы мы рассматривали столкновения молекулы 1 с молекулами первого газа, то мы пришли бы к такому выражению, в котором вместо массы m_2 стояла бы масса m_1, а вместо разности $\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ — разность $\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_1$, т. е. нуль. Это лишний раз доказывает, что столкновения с молекулами первого газа можно не принимать во внимание.

Учтем теперь, что $n_1\mathbf{u}_1 + n_2\mathbf{u}_2 = 0$. Если бы это было не так, то нарушилось бы постоянство полной концентрации частиц n, что привело бы к макроскопическому движению всего газа. С учетом этого

$$\mathbf{F}_1 = \frac{n}{n_2}\,\mu\overline{z}_{12}\,\mathbf{u}_1,$$

а потому

$$B_1 = \frac{n_2}{n\mu\overline{z}_{12}}.$$

Подставляя сюда значение $\bar{z}_{12}$ из (86.8), получим

$$B_1 = \frac{1}{\mu n \sigma_{12}\sqrt{\overline{v}_1^2 + \overline{v}_2^2}}. \qquad (92.2)$$

Формула Эйнштейна (91.3) окончательно дает

$$D_{12} = D_{21} = \frac{kT}{\mu n \sigma_{12}\sqrt{\overline{v}_1^2 + \overline{v}_2^2}}. \qquad (92.3)$$

В формулу (92.3) не входят ни n_1, ни n_2. Отсюда следует, что *коэффициент концентрационной диффузии газов не зависит от концентрации компонентов газовой смеси.* Этот вывод поддерживается опытом.

§ 93. Броуновское движение как процесс диффузии

1. В § 64 теория броуновского движения строилась на основе рассмотрения движения *одной частицы*. Но к этому явлению можно подойти с другой точки зрения. Можно рассматривать совокупность одинаковых броуновских частиц в жидкости как некоторый «газ», заполняющий пространство. При наличии градиентов концентрации в таком газе из-за броуновского движения будет происходить диффузия. Можно выразить коэффициент диффузии D через средний квадрат смещения броуновской частицы, которое она претерпевает за определенное время τ. Если в полученное соотношение вместо D подставить его выражение по формуле Эйнштейна (91.3), то в результате должна получиться основная формула теории броуновского движения (64.4). Целью настоящего параграфа и является рассмотрение теории броуновского движения с этой точки зрения.

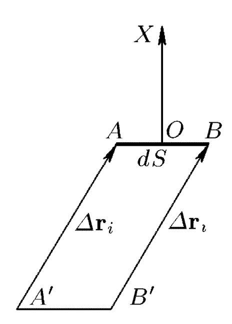


Рис. 85

Пусть в однородной жидкости в отсутствие внешних силовых полей распределены тождественные броуновские частицы с концентрацией $n(x)$, меняющейся только в направлении оси X. Вычислим диффузионный поток Γ таких частиц через произвольное сечение, перпендикулярное к оси X. Возьмем в этом сечении бесконечно малую площадку dS (рис. 85). Выделим группу броуновских частиц, которые за время τ смещаются на один и тот же вектор $\Delta\mathbf{r}_i$. Пусть будет велика не только полная концентрация броуновских частиц n, но и концентрация их $n_i(x)$ в каждой группе. Число частиц i-й группы $dN_\imath$, проходящих через площадку dS за время τ, будет равно числу их в косом цилиндре $ABB'A'$ с основанием AB и образующей $\Delta\mathbf{r}_\imath$, т. е.

$$dN_\imath = \int n_\imath(x)\,dV.$$

Линейные размеры площадки dS можно выбрать малыми по сравнению с $\Delta\mathbf{r}_\imath$. Тогда элемент объема dV можно представить в виде $dV = dS\,dx$ и написать

$$dN_\imath = dS\int n_\imath(x)\,dx = dS\int\limits_{-\Delta x_\imath}^{0} n_\imath(x_0+\xi)\,d\xi,$$

где x_0 — координата центра O площадки dS. Выбрав τ, а следовательно, и Δx_i достаточно малыми, разложим функцию $n_\imath(x_0 + \xi)$ по степеням ξ и оборвем это разложение на линейном члене. Тогда

$$dN_i = n_\imath(0)\, dS \int\limits_{-\Delta x_\imath}^{0} d\xi + \left(\frac{dn_\imath}{dx}\right)_{x=x_0} dS \int\limits_{-\Delta x_\imath}^{0} \xi\, d\xi,$$

или после интегрирования

$$dN_i = dS\left[n_\imath \Delta x_\imath - \frac{1}{2}\frac{dn_\imath}{dx}(\Delta x_\imath)^2\right].$$

Аргумент x_0 мы опустили, предполагая, что концентрация n_i и ее производная $dn_\imath/dx$ берутся в центре площадки dS.

Избыток dN броуновских частиц, проходящих через площадку dS в положительном направлении оси X, над числом частиц, проходящих в противоположном направлении, найдется суммированием предыдущего выражения по всем группам частиц:

$$dN = dS\sum_i n_\imath \Delta x_\imath - \frac{dS}{2}\sum_\imath \frac{dn_i}{dx}(\Delta x_\imath)^2.$$

Среднее значение первой суммы равно нулю. Действительно, концентрации $n_\imath$ относятся к центру площадки dS, а смещения броуновских частиц в положительном и отрицательном направлениях равновероятны. Для вычисления второй суммы заметим, что по определению среднего

$$n\langle \Delta x^2\rangle = \sum n_\imath (\Delta x_\imath)^2.$$

Величины $\Delta x_\imath$, как независимые параметры, не зависят от x. Средний квадрат смещения $\langle \Delta x^2\rangle$ также не может зависеть от x ввиду однородности жидкости и отсутствия силовых полей. Поэтому дифференцирование предыдущего соотношения по x дает

$$\langle \Delta x^2\rangle \frac{dn}{dx} = \sum \frac{dn_\imath}{dx}(\Delta x_i)^2.$$

В результате для среднего значения $d\overline{N}$ получаем

$$d\overline{N} = -dS\,\frac{\langle \Delta x^2\rangle}{2}\,\frac{dn}{dx}.$$

Чтобы найти средний диффузионный поток броуновских частиц Γ, надо эту величину разделить на dS и τ. Таким путем получаем

$$\Gamma = -\frac{\langle \Delta x^2\rangle}{2\tau}\,\frac{dn}{dx}. \tag{93.1}$$

Отсюда видно, что выравнивание концентраций броуновских частиц можно рассматривать как *процесс диффузии* с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{2}\,\frac{\langle \Delta x^2\rangle}{\tau}. \tag{93.2}$$

2. Так как по своему смыслу коэффициент диффузии D не может зависеть от произвольно выбранного времени τ, то уже из формулы (93.2) видно, что $\langle \Delta x^2\rangle \sim \tau$. Эта зависимость была проверена Перреном в опытах, описанных в § 64. Далее, используя формулу (91.3), получаем

$$\langle \Delta x^2\rangle = 2kTB\tau. \tag{93.3}$$

Это — основная формула теории броуновского движения. Она отличается от формулы (64.4) только обозначениями. Правда, в формуле (64.4) речь шла о смещениях *одной и той же частицы* в последовательные и равные друг другу промежутки времени. Формула же (93.3) предполагает, что происходят одновременные смещения *множества броуновских частиц*. Однако ввиду тождественности броуновских частиц и однородности жидкости между этими смещениями по существу нет разницы.

Если ввести средний квадрат полного смещения броуновской частицы, то получится

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau}. \tag{93.4}$$

3. Формулы (93.2) и (93.4), конечно, справедливы и для диффузии молекул газа или жидкости. Однако точное вычисление коэффициента диффузии по этим формулам здесь практически невозможно. Для этого надо было бы точно знать средний квадрат смещения молекулы за время τ. Практически возможны лишь приближенные оценки. Оценим, например, с помощью формулы (93.4) коэффициент самодиффузии молекул газа. Упрощая расчет, будем считать, что время между двумя последовательными столкновениями молекулы одно и то же. Возьмем его в качестве τ. Кроме того, будем считать, что и смещение молекулы между двумя последовательными столкновениями одно и то же и равно $\lambda = \overline{v}\tau$. Подставляя в формулу (93.4) $\langle \Delta r^2 \rangle = \lambda^2$, получим

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda\overline{v}\tau}{6\tau} = \frac{1}{6}\,\lambda\overline{v}.$$

Этот результат отличается от ранее выведенной формулы (90.3) числовым множителем 1/2.

§ 94. Термическая диффузия в газах

1. Если концы прямолинейной трубы, заполненной однородной смесью двух различных газов, имеют разные температуры, то вдоль тубы возникают диффузионные потоки этих газов, направленные в противоположные стороны. Направления потоков определяются следующим правилом. Если массы молекул m_1 и m_2 не слишком близки, то более массивные молекулы стремятся перейти в более холодные области, а менее массивные — в более нагретые. Если же m_1 и m_2 почти одинаковы, но молекулы имеют разные размеры, то в холодные области устремляются более крупные молекулы, а в теплые — менее крупные. Описанное явление называется *термической диффузией* или, короче, *термодиффузией*.

С феноменологической точки зрения возникновение потока частиц под влиянием градиента температуры совершенно естественно. Термодиффузия при наличии температурного градиента возникает вследствие столкновений между разнородными молекулами. Однако более конкретное наглядное толкование этого явления весьма затруднительно. Это, по-видимому, имеет глубокие основания. Направление термодиффузионного потока существенно зависит от характера взаимодействия между молекулами. Например, если молекулы считать силовыми центрами, отталкивающимися друг от друга по закону $F \sim 1/r^{\nu}$,

то, как показывает строгая теория, термодиффузионные потоки меняют знак при переходе через $\nu = 5$. При $\nu = 5$ термодиффузия исчезает. Интересно отметить, что закон $F \sim 1/r^5$ был принят Максвеллом, так как в этом случае вычисления сильно упрощаются и становятся выполнимыми. Поэтому-то термодиффузия и осталась им незамеченной. Это явление теоретически было предсказано независимо друг от друга Энскогом и Чепменом в 1917 г. На опыте термодиффузия в газах наблюдалась Чепменом и Дутсоном в том же году. Строгие теории термодиффузии Энскога и Чепмена очень сложны и громоздки. Излагать их мы не имеем возможности. Попытки же элементарной трактовки явления термодиффузии малоутвердительны, и нет смысла на них останавливаться. Термическая диффузия в жидкостях была обнаружена экспериментально в середине прошлого века.

2. В результате термодиффузии происходит частичное распределение газовой смеси и связанное с ним возникновение градиентов концентрации каждого из компонентов. Это вызывает концентрационную диффузию, стремящуюся устранить указанное разделение. Если концы трубы поддерживаются при постоянных температурах, то в трубе в конце концов установится стационарное состояние с вполне определенным распределением температуры и концентрации. Допустим, например, что на концах трубы, заполненной однородной смесью, состоящей из 50% молекул O_2 и 50% молекул N_2, поддерживаются температуры 0 и 500 °С. Тогда, как показывает опыт, в установившемся состоянии у более нагретого конца будет 50,27% N_2 и 49,73% O_2, а у более холодного 49,73% N_2 и 50,27% O_2.

Пусть газовая смесь состоит из двух компонентов 1 и 2. При наличии и градиента концентрации, и градиента температуры поток частиц компонента 1 записывается в виде

$$\Gamma_1 = -nD_{12}\,\frac{dc_1}{dx} + n\,\frac{D_T}{T}\,\frac{dT}{dx}, \tag{94.1}$$

где $c_1 = n_1/n = n_1/(n_1+n_2)$ — относительная концентрация этого компонента, D_{12} — коэффициент диффузии, D_T — *коэффициент термодиффузии*. Поток Γ_1 можно также записать в виде

$$\Gamma_1 = -nD_{12}\left(\frac{dc_1}{dx} - \frac{k_T}{T}\,\frac{dT}{dx}\right). \tag{94.2}$$

Величина $k_T = D_T/D_{12}$ называется *термодиффузионным отношением*. В стационарном состоянии в закрытой трубе $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$, а потому

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{k_T}{T}\,\frac{dT}{dx}.$$

Если k_T считать постоянным, то интегрирование дает

$$c_1(T) - c_1(T_0) = k_T \ln\frac{T}{T_0}. \tag{94.3}$$

Разность концентраций $c_1(T) - c_1(T_0)$ при температурах T и T_0 называется *разделением*. Обычно k_T почти не зависит от температуры,

однако заметно изменяется при изменении состава, а потому формула (94.3) сохраняет смысл лишь при условии, что неоднородность состава в сосуде незначительна.

3. Термическая диффузия (как и обычная концентрационная диффузия) в сочетании с тепловой конвекцией используется на практике для *разделения изотопов*. Метод этот был предложен и осуществлен Клузиусом и Дикелем в 1938 г. Принцип метода весьма прост. Представим себе закрытый высокий прямоугольный ящик, наполненный смесью двух газов и поставленный вертикально (рис. 86). Пусть противоположные стенки ящика поддерживаются при разных температурах. Вследствие термодиффузии более легкий газ будет собираться у горячей стенки, тяжелый — у холодной. Разность равновесных концентраций каждого компонента у горячей и холодной стенок определяется формулой (94.3). Обогащенный легким компонентом газ у горячей стенки будет подниматься вверх, а обогащенный тяжелым компонентом — опускаться вниз у холодной стенки (тепловая конвекция). В результате этого вверху будет преимущественно концентрироваться легкий компонент смеси, а внизу — тяжелый. На практике применяют вертикальные цилиндрические трубки длиной 5–10 м и диаметром до 10 мм. По оси трубки натягивается платиновая проволока, нагреваемая электрическим током до 1000–1700 °C. Платиновая проволока играет роль горячей, а внутренняя поверхности трубки — холодной стенок. Из таких трубок, поставленных друг над другом, образуется *разделительная колонка*. Обогащенный легким компонентом газ из каждой трубки поступает в вышестоящую трубку и там обогащается дальше.

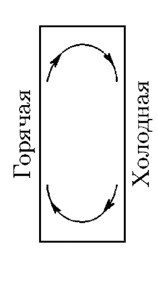


Рис. 86

§ 95. Явления в разреженных газах

1. *Если средняя длина свободного пробега λ того же порядка, что и характерный линейный размер сосуда d, в котором заключен газ, или больше, то состояние газа называют вакуумом.* Воздух в комнате, например, при атмосферном давлении в состоянии вакуума не находится, так как в этом случае $\lambda \sim 10^{-5}$ см. Однако в сосуде, линейные размеры которого меньше 10^{-5} см (поры дерева и многих других пористых тел), тот же воздух уже находится в условиях вакуума.

Различают три вида вакуума: 1) *низкий*, когда λ меньше характерного размера сосуда d, но приближается к нему; 2) *средний*, когда λ сравнима с d; 3) *высокий* (или *глубокий*), когда λ значительно больше d. Газ в состоянии высокого вакуума называется *ультраразреженным*.

В плотных газах $\lambda \ll d$. В этих случаях столкновения между молекулами самого газа играют основную роль в его поведении. Только такие случаи и имелись в виду во всем предшествующем изложении (за исключением § 89, п. 8). В другом предельном случае, когда газ

становится ультраразреженным, столкновения между самими молекулами относительно редки и перестают играть заметную роль. Основную роль в этом случае играют столкновения молекул со стенками сосуда. Это уже было показано на примере зависимости вязкости и теплопроводности газа от его плотности (см. § 89, п. 8).

Одной из особенностей высокого вакуума является невозможность возникновения в нем конвекционных потоков. Это связано с тем, что в высоком вакууме молекулы практически не сталкиваются между собой, а движутся от стенки к стенке совершенно независимо. Наиболее трудным для теории является случай среднего вакуума, когда $\lambda \sim d$.

2. Эффузия разреженного газа. Пусть сосуд разделен перегородкой на две части A и B. Часть A заполнена газом, в части B газа нет. Выделим мысленно на поверхности перегородки площадку s. Число молекул, ежесекундно ударяющихся об эту площадку, определяется формулой (75.5), т. е.

$$N = \frac{1}{4}\,n\overline{v}s = ns\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = C\,\frac{Ps}{\sqrt{mT}}, \tag{95.1}$$

где C — постоянная, равная $\sqrt{1/2\pi k}$. Проделаем теперь в перегородке отверстие, площадь которого равна s. Чему равно число молекул, пролетающих ежесекундно через это отверстие из A и B? Ответ зависит от размеров отверстия, толщины перегородки и средней длины свободного пробега λ.

При обычных давлениях и не слишком малом отверстии средняя длина свободного пробега очень мала по сравнению с размерами отверстия. В этом случае вблизи отверстия возникает упорядоченное коллективное движение газа, направленное к отверстию. Его можно рассматривать как гидродинамическое течение, обусловленное разностью давлений в газе. Распределения концентрации и скоростей молекул газа вблизи отверстия претерпят существенные изменения по сравнению с теми, какими они были бы при отсутствии отверстия. Формула (95.1) к рассматриваемому случаю не применима, так как она выведена в предположении, что молекулы газа движутся хаотически. Но если размеры отверстия, а также толщина перегородки малы по сравнению с λ, то столкновения между молекулами перестают играть роль. Все определяется столкновениями молекул со стенками сосуда. Если в перегородке проделать малое отверстие, то площадь стенок, с которыми сталкиваются молекулы, изменится пренебрежимо мало. Это никак не скажется на распределении концентрации и скоростей молекул во всем сосуде, в частности и вблизи отверстия. В этом случае формула (95.1) применима.

Поток молекул газа через отверстие в стенке называется *эффузионным потоком*, если размеры отверстия и толщина стенки малы по сравнению с длиной свободного пробега λ.

Допустим теперь, что по разные стороны перегородки находится один и тот же газ, но при разных давлениях и температурах. Если газ

находится в состоянии высокого вакуума, то возникнут два эффузионных потока: из A в B и из B в A. Ввиду отсутствия столкновений между молекулами эти два потока совершенно независимы друг от друга. Поэтому количество молекул, ежесекундно проходящих через отверстие s из A в B, определится выражением

$$N = \frac{Cs}{\sqrt{m}}\left(\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} - \frac{P_B}{\sqrt{T_B}}\right), \tag{95.2}$$

где P_A, P_B, T_A, T_B — давления и температуры газа в A и B. В состоянии равновесия, когда средние числа молекул в A и B остаются неизменными, должно быть $N = 0$, т. е.

$$\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{P_B}{\sqrt{T_B}}. \tag{95.3}$$

Наконец, рассмотрим случай, когда по разные стороны перегородки находятся разные газы: в части A — газ 1 с молекулами массы m_1, в части B — газ 2 с молекулами массы m_2. В результате эффузии газ 1 проникнет в B, а газ 2 — в A. Пусть $P_{1,A}$ и $P_{1,B}$ — парциальные давления газа 1 по разные стороны перегородки. Аналогичные обозначения введем для газа 2. Поток газа 1 из A в B будет

$$N_1 = \frac{Cs}{\sqrt{m_1}}\left(\frac{P_{1,A}}{\sqrt{T_A}} - \frac{P_{1,B}}{\sqrt{T_B}}\right).$$

Обратный поток газа 2 из B в A:

$$N_2 = \frac{Cs}{\sqrt{m_2}}\left(\frac{P_{2,B}}{\sqrt{T_B}} - \frac{P_{2,A}}{\sqrt{T_A}}\right).$$

В начальный момент, когда $P_{2,A} = P_{1,B}$,

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\sqrt{\frac{T_B}{T_A}}\,\frac{P_1}{P_2}. \tag{95.4}$$

В частности, когда температуры и начальные давления одинаковы,

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

Эффузионные потоки при прочих равных условиях обратно пропорциональны квадратным корням из масс молекул. На этом основан один из методов разделения изотопов. В нем используется эффузия через мембрану со множеством малых отверстий.

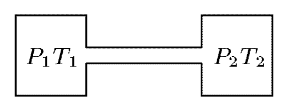


Рис. 87

3. Тепловая эффузия. Пусть два сосуда 1 и 2 соединены между собой трубкой (рис. 87) и поддерживаются при разных температурах T_1 и T_2. Когда поперечное сечение трубки очень велико по сравнению с длиной свободного пробега, газ можно рассматривать как сплошную среду. Условие равновесия в этом случае носит гидродинамический характер: должны быть равны

давления P_1 и P_2 в обоих сосудах. В противоположном случае, когда длина свободного пробега очень велика по сравнению с поперечными размерами трубки, гидродинамический подход неприменим. Условие равновесия требует, чтобы среднее число частиц газа, проходящих через трубку в одном направлении, было равно среднему числу частиц, проходящих в противоположном направлении. Это условие приводит к соотношению (95.3), или в новых обозначениях

$$\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}. \qquad (95.5)$$

Следовательно, если температуры T_1 и T_2 различны, то при равновесии будут различны и давления P_1 и P_2.

Допустим теперь, что сосуд разделен пористой перегородкой на две части, поддерживаемые при разных температурах T_1 и T_2. Пусть размеры пор малы по сравнению с длиной свободного пробега. (Обычно пористые перегородки удовлетворяют этому условию уже при атмосферном давлении.) Тогда к рассматриваемому случаю применимо соотношение (95.5). Если первоначальные давления P_1 и P_2 были равны, то газ начнет перетекать в направлении от более низкой к более высокой температуре. Это явление называется *тепловой диффузией* или *эффектом Кнудсена* (1871–1949).

Поль (1884–1976) предложил следующую демонстрацию этого явления. Берется пористый стакан из необожженной глины, внутри которого находится электрический нагреватель (рис. 88). Воздух из сосуда может выходить наружу через стеклянную трубку, нижний конец которой погружен в воду. Так как температура внутри сосуда выше температуры окружающего воздуха, то наружный воздух непрерывно всасывается внутрь сосуда. Давление в сосуде повышается, и излишек воздуха непрерывно выходит через стеклянную трубку в виде пузырьков.

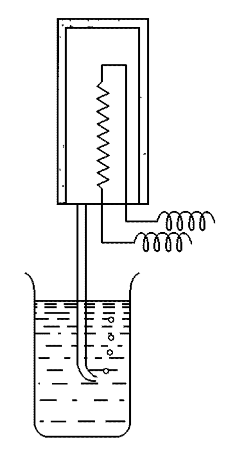


Рис. 88

Тепловая диффузия играет важную роль в явлениях природы. Днем поверхность земли нагревается солнечными лучами. Воздух из более глубоких слоев почвы выходит по капиллярам на поверхность и рассеивается ветром. Ночью наружный слой почвы охлаждается и возникает обратный поток воздуха с поверхности в более глубокие слои почвы. Так возникает обмен воздуха в почве, необходимый для нормальной жизни растений.

4. Условие (95.5) не так просто обосновать. Оно было бы очевидным, если бы соединительная трубка была бесконечно короткой. Тогда ее можно было бы рассматривать как малое отверстие в стенке между сосудами 1 и 2. Но если соединительная трубка длинная, то дело обстоит сложнее. Допустим, что соединительная трубка имеет цилиндрическую форму. С левого конца в нее ежесекундно входит $N_1 = (1/4)\, n_1 \overline{v}_1 s$ частиц. Часть из этих частиц отражается обратно

в сосуд 1, часть проходит в сосуд 2. Число прошедших частиц можно представить в виде $N_{12} = (1/4)\, n_1\overline{v}_1 s\alpha_{12}$, где α_{12} — «коэффициент прохождения» в направлении от сосуда 1 к сосуду 2. В обратном направлении из 2 в 1 проходит $N_{21} = (1/4)\, n_2\overline{v}_2\alpha_{21}$ частиц, где α_{21} — коэффициент прохождения в этом направлении. В установившемся состоянии $N_{12} = N_{21}$, т. е.

$$\alpha_{12} n_1 \overline{v}_1 = \alpha_{21} n_2 \overline{v}_2. \tag{95.6}$$

Трудность вопроса состоит в доказательстве соотношения $\alpha_{12} = \alpha_{21}$. Что это соотношение, по-видимому, справедливо, показывают следующие соображения. Коэффициент прохождения ультраразреженного газа через трубку не может зависеть от его давления, так как молекулы такого газа между собой практически не сталкиваются, а претерпевают столкновения только со стенками трубки. Значительно труднее выяснить влияние температуры. Значения коэффициентов α_{12} и α_{21} зависят от характера взаимодействия молекул со стенкой при столкновениях. Допустим, что молекулы газа приходят в тепловое равновесие со стенкой в результате уже одного или немногих столкновений, причем отражение их является изотропным. Если эта гипотеза справедлива, то относительная доля молекул, выбывающих из пучка при отражении, зависит только от температуры точки, в которой произошло столкновение, но не будет зависеть от направления распространения пучка. Один пучок распространяется в сторону повышения, другой — в сторону понижения температуры. Точки на поверхности трубки, в которых молекулы отражаются и выбывают из пучков, проходятся пучками в обратной последовательности. Но это обстоятельство не может сказаться на потере частиц в результате всех отражений, а потому $\alpha_{12} = \alpha_{21}$. Тогда (95.6) сводится к

$$n_1 \overline{v}_1 = n_2 \overline{v}_2, \tag{95.7}$$

а это соотношение уже легко приводится к виду (95.5). То обстоятельство, что закон (95.5) подтверждается на опыте, может рассматриваться как экспериментальное доказательство соотношения $\alpha_{12} = \alpha_{21}$.

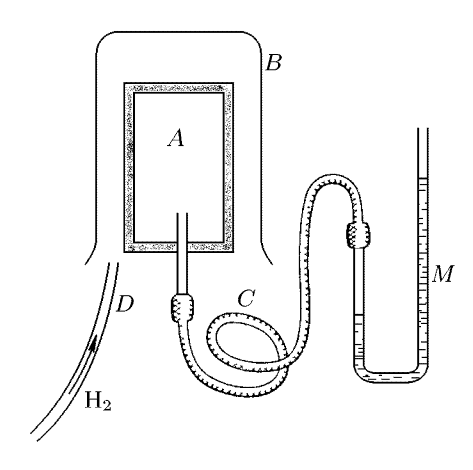


Рис. 89

5. Изотермическая эффузия через пористую перегородку. Допустим, что сосуд разделен на две части пористой перегородкой. Пусть по разные стороны перегородки находятся разные газы, а размеры пор малы по сравнению с длиной свободного пробега. Предположим, что давление и температуры газов одинаковы. Тогда будет справедливо соотношение (95.5). Если $m_1 > m_2$, то $N_1 < N_2$. Это значит, что более легкий газ будет быстрее проходить через пористую перегородку, чем более тяжелый. Явление называется *изотермической эффузией через пористую перегородку*.

Возьмем стакан A из пористой глины, соединенный резиновой трубкой C с U-образным водяным манометром M (рис. 89). Сверху

наденем на него более широкий стеклянный стакан B. Подведем под стеклянный стакан резиновую трубку D, по которой пропускается водород. Вследствие изотермической эффузии водород быстрее поступает внутрь пористого стакана, чем воздух выходит из него. Манометр покажет увеличение давления газа внутри пористого стакана. Манометр покажет увеличение давления газа внутри пористого стакана. Если снять стеклянный стакан, то наоборот, давление газа в пористом стакане начнет падать и сделается меньше давления наружного воздуха.

6. Тепловое скольжение. Допустим, что поверхность тела нагрета неравномерно. Для простоты предположим, что эта поверхность плоская, а температура возрастает в направлении оси X (рис. 90). Примыкающий к поверхности тела газ становится также неравномерно нагретым. Молекулы газа при отражении от тела передают ему не только нормальный, но и тангенциальный импульс. Но так как молекулы приходят справа с большими тепловыми скоростями, то они передают телу больший тангенциальный импульс, чем молекулы, приходящие слева. В результате возникает тангенциальная составляющая силы, действующая на тело справа налево. По третьему закону Ньютона на пристеночный слой газа должна действовать равная и противоположно направленная сила. Газ придет в движение в направлении оси X, т. е. в сторону возрастания температуры. Это явление называется *тепловым скольжением*.

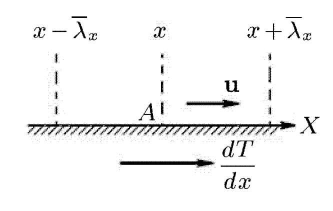


Рис. 90

Нетрудно оценить скорости газа u, когда процесс теплового скольжения станет стационарным. Пусть $\overline{v}_x$ означает среднее значение модуля x-составляющей тепловой скорости молекулы газа, а $\overline{\lambda}_x$ — среднее значение модуля проекции длины свободного пробега на ось X. Рассмотрим какую-либо точку A на поверхности тела с координатой x. При рассмотрении передачи импульса в точке A можно рассуждать так, как если бы все молекулы, попадающие в эту точку, испытали последние столкновения в плоскостях $x+\overline{\lambda}_x$ и $x-\overline{\lambda}_x$ (см. § 89, п. 2). Если газ скользит со скоростью u, то средние значения скорости молекулы вдоль оси X в этих плоскостях будут соответственно $\overline{v}_x(x+\overline{\lambda}_x)-u$ и $\overline{v}_x(x-\overline{\lambda}_x)+u$. При стационарном скольжении передача тангенциального импульса от газа к телу и обратно прекратится. Это будет при выполнении условия

$$\overline{v}_x(x+\overline{\lambda}_x)-u=\overline{v}_x(x-\overline{\lambda}_x)+u, \quad \text{откуда} \quad u=\overline{\lambda}_x\frac{d\overline{v}_x}{dx}.$$

Очевидно, $\overline{\lambda}^2=\overline{\lambda}_x^2+\overline{\lambda}_y^2+\overline{\lambda}_z^2=3\overline{\lambda}_x^2$. Не внося существенной ошибки, положим $\overline{\lambda}_x=\lambda/\sqrt{3}$. Далее $m\overline{v}_x^2\approx kT$. Используя эти соотношения, получим

$$u\approx\frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{k}{3mT}}\,\frac{dT}{dx}\approx\frac{\lambda}{3}\sqrt{\frac{k}{mT}}\,\frac{dT}{dx}. \qquad (95.8)$$

Отсюда видно, что тепловое скольжение может быть заметным лишь в разреженных газах, так как $\lambda\backsim 1/P$.

7. Радиометрический эффект. *Радиометрический эффект состоит в том, что неравномерно нагретые тела, помещенные в разреженных газах, самопроизвольно приходят в движение в направлении от более нагретой стороны к менее нагретой.* Неравномерное нагревание обычно осуществляется односторонним освещением тела, с чем и связано название эффекта. Силы, приводящие тело в движение, называются *радиометрическими*. Они имеют двоякое происхождение.

Первая сила возникает из-за теплового скольжения газа от менее нагретых участков поверхности тела к более нагретым. Благодаря вязкости в движение вовлекается и основная часть газа в окрестности тела (см. рис. 91, где изображено в разрезе течение газа вокруг пластинки. Более нагретая поверхность ее зачернена). Благодаря закону сохранения импульса тело должно прийти в движение в обратном направлении, т. е. холодной стороной вперед. Значит, появляется сила, действующая на него в том же направлении. Такой силой объясняется, между прочим, оседание пыли на холодных стенках вблизи батарей центрального отопления, она перемещает взвешенные в воздухе пылинки в направлении от нагретых тел к холодным.

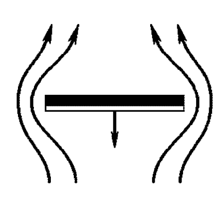


Рис. 91

Вторая сила имеет следующее происхождение. Молекулы газа при отражении от более нагретой стороны тела сообщают ему больший импульс, чем молекулы, отражающиеся от менее нагретой стороны. Поэтому и возникает радиометрическая сила, направленная от более нагретой к менее нагретой стороне тела.

Первая сила является преобладающей в слабо разреженных газах. Она обратно пропорциональна давлению, как в этом можно убедиться с помощью формулы (95.8). Вторая сила играет основную роль в сильно разреженных газах. Она пропорциональна давлению. В промежуточной области существенны обе силы.

Радиометрический эффект при низких давлениях удобно наблюдать с помощью *радиометра Крукса* (1832–1919). Основной частью этого прибора являются слюдяные крылышки, прикрепленные к колпачку, надетому на острие иглы. Таким образом, крылышки могут вращаться вокруг вертикальной оси практически без трения. Крылышки зачернены с одной стороны и помещены в стеклянном баллоне с высоким вакуумом. При освещении крылышки приходят во вращение светлой стороной вперед.

ЗАДАЧА

Изотермическая эффузия газа через пористую перегородку (поры которой малы по сравнению с длиной свободного пробега) используется для разделения изотопов. Естественная смесь изотопов помещается в сосуд с пористыми стенками. Газ, прошедший через поры сосуда в результате эффузии, откачивается и собирается в специальном резервуаре. С ним производится второй цикл эффузии, затем третий и т. д., пока не будет достигнута требуемая степень разделения изотопов. Сколько циклов эффузии

необходимо произвести, чтобы отношение концентраций частиц легкого и тяжелого изотопов увеличить в 10 раз, если молекулярные массы их равны соответственно μ_1 и μ_2?

Ответ. $N \geqslant \dfrac{2}{\lg(\mu_2/\mu_1)}$.

§ 96. Молекулярное течение ультраразреженного газа через прямолинейную трубу

1. Течение ультраразреженного газа через трубу существенно отличается от течения Пуазейля (см. т. I, § 97) вязкой жидкости или плотного газа. Это различие обусловлено тем, что течение ультраразреженного газа определяется исключительно столкновениями его молекул со стенками трубы. Столкновения молекулы между собой никакой роли не играют. Результатом этого является следующая особенность течения ультраразреженного газа. Движение молекул газа, входящих в трубу с одного конца, совершенно не зависит от движения молекул, поступающих на нее с другого конца. Полный поток молекул через трубу можно представить как разность двух независимых потоков, проходящих в противоположных направлениях. Если это условие выполняется, то течение газа называют *молекулярным течением*, или *течением Кнудсена.*

Рассмотрим стационарное молекулярное течение через трубу, длина которой l очень велика по сравнению с ее поперечным размером a. (В случае цилиндрической трубы под a будем понимать ее радиус.)

Допустим сначала, что через отверстие на одном конце трубы поступает ежесекундно N_1 молекул, а на другом конце поддерживается полный вакуум. Определим число молекул N, которые проходят через трубу и выходят их второго конца ее. Число N существенно зависит от характера отражения молекул от стенок трубы. Если бы, например, стенки трубы были абсолютно гладкими, а молекулы отражались от них зеркально, то все молекулы, вошедшие в трубу с одного конца, вышли бы из другого конца, т. е. было бы $N = N_1$. На самом деле такой идеализированный случай никогда не осуществляется. В реальном опыте значительная доля молекул, ударившихся о стенку трубы, летит обратно. Определить вид зависимости N от N_1 и от параметров трубы можно из соображений размерности. Из механизма явления следует, что должна существовать функциональная связь между величинами N, N_1, a, l. Из этих величин можно составить две независимые безразмерные комбинации, а именно N/N_1 и a/l. При течении по трубе одна из них должна быть функцией другой: $N/N_1 = f(a/l)$, так что

$$N = N_1 f(a/l).$$

Функция $f(a/l)$ зависит от формы поперечного сечения трубы, а также от характера отражения молекул от ее стенок. Очевидно $f(0) = 0$, так как при $a = 0$ выходящий поток N обращается в нуль, каково бы ни было значение N_1. Предполагая, что функция $f(a/l)$ разлагается в степенной ряд, произведем это разложение и оборвем его на линейном

члене. Тогда получим

$$N = CN_1 \frac{a}{l},$$

где C — постоянная, зависящая от формы поперечного сечения трубы и от характера отражения молекул от ее стенок. В частности, она может зависеть от того, как меняется температура стенки вдоль трубы.

Пусть теперь через один конец в трубу поступает ежесекундно N_1 молекул, а через другой — N_2. Ввиду независимости обоих потоков, через поперечное сечение трубы будет проходить число молекул, равное

$$N = C \frac{a}{l} (N_1 - N_2). \tag{96.1}$$

Можно представить себе, что труба соединяет два сосуда. В одном поддерживается давление P_1 и температура T_1, в другом — давление P_2 и температура T_2. Если концентрации молекул в сосудах равны n_1 и n_2 соответственно, то

$$N_1 = \frac{1}{4} Sn_1\overline{v}_1, \quad N_2 = \frac{1}{4} Sn_2\overline{v}_2,$$

где S — площадь поперечного сечения трубы.

Используя соотношения $\overline{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ и $P = nkT$, преобразуем выражение для N к виду

$$N = A \frac{a^3}{l\sqrt{m}} \left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right), \tag{96.2}$$

где A — новая постоянная:

$$A = \frac{C}{\sqrt{2\pi k}} \frac{S}{a^2}. \tag{96.3}$$

Для массы газа, ежесекундно протекающего через поперечное сечение трубы, получаем

$$Q = A\sqrt{m} \frac{a^3}{l} \left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right). \tag{96.4}$$

3. Числовые коэффициенты C и A можно оценить с помощью следующих элементарных соображений. Рассмотрим круглую трубу и будем предполагать, что температура газа одна и та же по всей трубе. Протекание газа через трубу можно рассматривать как процесс диффузии. Следовательно, $N = -DS\,dn/dx$, где $D = (1/3)\lambda\overline{v}$ — коэффициент диффузии (ось X направлена вдоль оси трубы). Для стационарного процесса $N = \text{const}$, а потому $dn/dx = \text{const}$. Значит, $dn/dx = (n_2 - n_1)/l$, и далее

$$N = \frac{1}{3} \lambda\overline{v}S \frac{n_1 - n_2}{l}.$$

При кнудсеновском течении столкновениями между молекулами можно полностью пренебречь. Длина свободного пробега полностью определяется столкновениями молекул со стенками трубы. По порядку

величины она равна диаметру трубы $2a$. Принимая это значение, получим

$$N = \frac{2}{3}\, a\overline{v}S\, \frac{n_1 - n_2}{l},$$

или

$$N = \frac{8}{3}\, \frac{a}{l}\, (N_1 - N_2). \tag{96.5}$$

Сравнение этой формулы с (96.1) показывает, что для круглой трубы

$$C = \frac{8}{3}, \quad A = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2k}}. \tag{96.6}$$

Приведенный элементарный вывод показывает также, что в случае неизменности температуры вдоль трубы N и Q строго пропорциональны разности давлений $P_1 - P_2$. Напротив, при изменении температуры вдоль трубы пропорциональность между теми же величинами и разностью $(P_1/\sqrt{T_1} - P_2/\sqrt{T_2})$ — только приближенная. Она справедлива лишь до тех пор, пока в разложении функции $f(a/l)$ в степенной ряд можно ограничиться только линейным членом.

Формулы (96.2) и (96.3) при числовых значениях постоянных C и A (96.6) называются *формулами Кнудсена.*

4. Формула (96.4) показывает, что при прочих равных условиях *расход газа Q пропорционален кубу радиуса трубы.* Это должно учитываться при конструировании вакуумных установок. Допустим, что мощность высоковакуумного насоса позволяет откачивать в секунду V литров газа, а труба, соединяющая насос с откачиваемым баллоном, способна пропускать за то же время v литров. Если $v \ll V$, то применять мощный насос бессмысленно. Для правильного использования насоса размеры соединительной трубы надо выбирать так, чтобы было $v \sim V$.

5. Приведем теперь более строгий молекулярно-кинетический вывод полученных формул. Наиболее существенным моментом нашего вывода будет предположение относительно характера взаимодействия ударяющихся молекул со стенками трубы. Предположим, что после удара о стенку молекулы отражаются обратно так, что их скорости становятся распределенными по закону Максвелла при температуре, равной температуре стенки. Это предположение означает, что молекулы газа воспринимают температуру стенки, а их скорости становятся распределенными изотропно уже в результате однократных ударов о стенку. Хотя это и не совсем правильно, но такое предположение является простейшим и в рассматриваемом вопросе приводит в основном к правильным результатам.

Строго говоря, мы выражались не совсем точно. Отраженные молекулы движутся только от стенки, среди них нет молекул, движущихся к стенке. Поэтому о максвелловском распределении скоростей отраженных молекул можно говорить лишь условно. Смысл нашего предположения состоит в том, что если отраженные молекулы пополнить

таким же числом молекул, летящих с теми же, но противоположно направленными скоростями, то получится максвелловское распределение.

Допустим теперь, что с единичной площадкой S в одну секунду сталкивается $N_{\text{ст}}$ молекул. Найдем долю этих молекул $dN_{\text{ст}}$, отражающихся в телесный угол $d\Omega$, ось которого составляет угол ϑ с нормалью к площадке S (рис. 92). Так как по нашему предположению распределение отраженных молекул по углам и скоростям не зависит от скоростей и направления движения падающих молекул, то можно предположить, что падающие молекулы вместе с отраженными распределены по закону Максвелла. Пусть n — число всех молекул в единице объема. Тогда число молекул в телесном угле $d\Omega$, падающих в единицу времени на площадку S под углом ϑ к нормали, будет $n\bar{v}\, S \cos\vartheta \, \frac{d\Omega}{4\pi}$. Таково же будет и число молекул $dN_{\text{ст}}$, отразившихся в симметрично расположенный телесный угол по другую сторону нормали. Полное число падающих молекул дается формулой (75.5), т. е. $N_{\text{ст}} = (1/4)n\bar{v}$. Вводя его, получим,

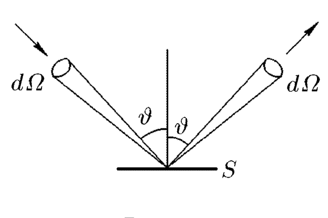


Рис. 92

$$dN_{\text{ст}} = \frac{N_{\text{ст}}}{\pi} \cos\vartheta \, d\Omega. \qquad (96.7)$$

6. Вернемся к задаче о молекулярном течении газа через трубу. Трубу будем считать цилиндрической, радиуса a. Так как расход

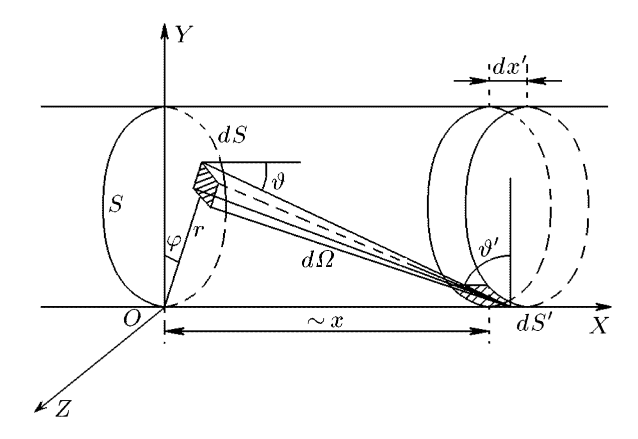


Рис. 93

газа Q один и тот же через все сечения трубы, то для его вычисления можно взять сечение S, проходящее через середину трубы (рис. 93). Плоскость сечения S примем за координатную плоскость YZ, ось X

направим по одной из образующих цилиндра. Пусть dS — элементарная площадка в сечении S. Возьмем на боковой поверхности цилиндра бесконечно короткий поясок ширины dx' и на нем элементарную площадку dS'. Из середины площадки dS' площадка dS видна под телесным углом $d\Omega = \dfrac{dS\,\cos\vartheta}{R^2}$. Число молекул dN, летящих от площадки dS' и проходящих через dS в одну секунду, определяется выражением

$$dN = \frac{N_{\text{ст}}}{\pi}\cos\vartheta'\,d\Omega = \frac{N_{\text{ст}}\cos\vartheta\cos\vartheta'}{\pi R^2}\,dS\,dS',$$

где R — расстояние между площадками, ϑ и ϑ' — углы между нормалями к ним и линией, соединяющей центры площадок. Величина $N_{\text{ст}}$ относится к месту нахождения площадки dS' и является функцией ее координаты x: $N_{\text{ст}} = N_{\text{ст}}(x)$.

Для определения полного числа молекул N, проходящих через сечение S в единицу времени, надо выражение для dN проинтегрировать по сечению S и боковой поверхности цилиндра. Но так как все площадки dS' на пояске расположены совершенно одинаково относительно сечения S, то dS' можно сразу заменить на площадь пояска $2\pi a\,dx$. Для упрощения вычислений вершину телесного угла $d\Omega$ можно поместить на оси Y, как это сделано на рис. 93. Пусть y и z — координаты центра площадки dS. Тогда

$$\cos\vartheta = \frac{x}{R}, \qquad \cos\vartheta' = \frac{y}{R}, \qquad N = 2a\int y\,dS \int\limits_{-l/2}^{+l/2} N_{\text{ст}}(x)\,\frac{x}{R^4}\,dx.$$

Если бы число ударов $N_{\text{ст}}$ было одинаково по всей длине трубы, т. е. не зависело от x, то подынтегральное выражение $N_{\text{ст}}(x)x/R^4$ было бы нечетной функцией x, и интеграл по x обратился бы в нуль. Заметив это и предполагая, что функция $N_{\text{ст}}(x)$ не слишком быстро меняется вдоль трубы, разложим ее в ряд по степеням x и оборвем разложение на квадратичном члене:

$$N_{\text{ст}} = N_{\text{ст}}(0) + \left(\frac{dN_{\text{ст}}}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2N_{\text{ст}}}{dx^2}\right)_{x=0} x^2.$$

При интегрировании по x первое и последнее слагаемое не внесут никакого вклада в интеграл, и мы получим

$$N = 2a\,\frac{dN_{\text{ст}}}{dx}\int y\,dS \int\limits_{-l/2}^{+l/2} \frac{x^2}{R^4}\,dx.$$

Считая трубу длинной, заменим в последнем интеграле конечные пределы бесконечными. Для вычисления всего интеграла введем в плоскости сечения S полярные координаты r и φ, поместив начало полярной

системы координат в точку O. Тогда $y = r\cos\varphi$, $R^2 = r^2 + x^2$, $dS = r\,dr\,d\varphi$, а потому

$$N = 2a\,\frac{dN_{\text{ст}}}{dx}\int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2}\cos\varphi\,d\varphi\int\limits_{0}^{2a\cos\varphi} r^2\,dr\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{x^2}{r^2+x^2}\,dx.$$

Для интеграла по x получаем

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{x^2}{r^2+x^2}\,dx = \left(\frac{1}{2r}\,\operatorname{arctg}\frac{x}{r} - \frac{1}{2}\,\frac{x}{r^2+x^2}\right)_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{2r}.$$

Выполнив остальные интегрирования, найдем

$$N = \frac{8\pi a^3}{3}\,\frac{dN_{\text{ст}}}{dx}. \qquad (96.8)$$

При стационарном течении величина N, а с ней и производная $dN_{\text{ст}}/dx$ остаются постоянными вдоль трубы. Используя это, а также выражение $N_{\text{ст}} = (1/4)n\overline{v}$, без труда получим

$$\frac{dN_{\text{ст}}}{dx} = \frac{N_1 - N_2}{\pi a^2 l}.$$

После этого формула (96.8) приводится к виду (96.5). Совпадение числовых значений коэффициента C в строгом и оценочном выводах, конечно, является случайным.

ЗАДАЧИ

1. Стеклянный сосуд с толщиной стенок $l = 5$ мм и емкостью $V = 1$ л наполнен азотом и окружен вакуумом. В стенке сосуда образовался узкий цилиндрический канал радиуса $a = 0{,}1$ мм. Начальное давление газа в сосуде настолько мало, что радиус канала пренебрежимо мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа. Как меняется во времени концентрация молекул газа в сосуде? Определить время τ, по истечении которого давление газа в сосуде уменьшится в e раз, если температура поддерживается постоянной и равна $T = 300$ K.

Ответ. $n = n_0 e^{-t/\tau}$, $\tau = \dfrac{3Vl}{2\pi a^3\overline{v}} = 5\cdot 10^3$ с $= 83{,}4$ мин.

2. Полностью эвакуированный стеклянный сосуд с толщиной стенок $l = 3$ мм и емкостью $V = 1$ л погружен в атмосферу углекислого газа (CO_2). В стенке сосуда образовался узкий цилиндрический канал диаметра $D = 0{,}1$ мм. Давление окружающего газа настолько мало, что диаметр канала пренебрежимо мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа. Как меняется во времени концентрация молекул газа в сосуде? Определить время τ, по истечении которого давление газа в сосуде будет составлять $(e-1)/e = 0{,}628$ от давления окружающего газа при условии, что температура поддерживается постоянной и равна $T = 300$ K.

Ответ. $n = n_0(1 - e^{-t/\tau})$, $\tau = \dfrac{12Vl}{\pi D^3\overline{v}} = 3\cdot 10^4$ с $= 5\cdot 10^2$ мин $= 8{,}33$ ч.

3. Сосуды с объемами V_1 и V_2 соединены между собой цилиндрическим капилляром радиуса a и длины l, по которому происходит изотермическое кнудсеновское перетекание газа из одного сосуда в другой. Как будут меняться во времени концентрации молекул газа в сосудах n_1 и n_2, если их начальные значения были равны n_{10} и n_{20}?

Решение. Перетекание описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{n_2 - n_1}{\tau_1}, \quad \frac{dn_2}{dt} = \frac{n_1 - n_2}{\tau_2}, \quad \tau_1 = \frac{3V_1 l}{2\pi a^3 \overline{v}}, \quad \tau_2 = \frac{3V_2 l}{2\pi a^3 \overline{v}}.$$

Вычитая из одного уравнения другое, получим

$$\frac{d}{dt}(n_1 - n_2) = \frac{n_1 - n_2}{\tau}, \quad \text{где} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}.$$

Интегрируя и используя начальные условия, найдем

$$n_1 - n_2 = (n_{10} - n_{20})e^{-t/\tau}.$$

Подставляем это значение в исходную систему уравнений и интегрируем. В результате получим

$$n_1 = \frac{n_{10}\tau_1 + n_{20}\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} + \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}(n_{10} - n_{20})e^{-t/\tau},$$

$$n_2 = \frac{n_{20}\tau_2 + n_{10}\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} + \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}(n_{20} - n_{10})e^{-t/\tau}.$$

Глава VIII
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 97. Молекулярные силы и отступления от законов идеальных газов

1. Законы идеальных газов — приближенные законы. Отступления от них носят как количественный, так и качественный характер. Количественные отступления проявляются в том, что уравнение Клапейрона–Менделеева $PV = RT$ соблюдается для реальных газов только приближенно. Качественные отступления носят более глубокий характер. Реальные газы могут быть переведены в жидкое и твердое состояния. Это было бы невозможно, если бы газы строго следовали уравнению Клапейрона.

Отступления от законов идеальных газов связаны с тем, что между молекулами газа действуют силы, которые в теории идеальных газов во внимание не принимаются. Эти силы могут приводить к образованию химических соединений. Тогда они называются *химическими*, или *валентными*, *силами*. Если же химические соединения не образуются, то силы взаимодействия между молекулами и атомами называются *молекулярными силами*. Мы будем предполагать, что в газе химические реакции не происходят или закончились, так что химические силы нас интересовать не будут. Если газ ионизован, то появляются силы *кулоновского притяжения* и *отталкивания* между ионами, имеющимися в газе. Такими силами определяется поведение *плазмы*, т. е. *квазинейтрального ионизованного газа*. (Квазинейтральным называется такой газ в котором с большой точностью заряды положительных ионов компенсируются зарядами отрицательных ионов.) Физика плазмы представляет обширный, бурно развивающийся раздел физики, имеющий широкие применения в астрофизике, теории распространения радиоволн, в проблеме управляемых термоядерных реакций и пр. Однако о свойствах плазмы здесь говорить преждевременно. О ней пойдет речь после изучения других разделов физики (электричества, атомной физики). Здесь мы будем рассматривать только газы, состоящие из *электрически нейтральных* молекул или атомов. Химические силы по своей природе не отличаются от молекулярных сил. И те и другие сводятся к силам *электрических взаимодействий* между элементарными зарядами, из которых построены атомы и молекулы. Однако полное понимание природы молекулярных и химических сил стало возможным только после возникновения квантовой механики. Не имея возможности останавливаться на этом вопросе, ограничимся некоторыми значениями, оставаясь в рамках классических представлений.

2. На далеких расстояниях молекулярные силы являются силами притяжения. Эти силы притяжения называют также *силами Ван-дер-Ваальса* (1837–1923) по имени голландского ученого, заложившего основы молекулярной теории реальных газов. Но каким образом могут возникать силы притяжения между сложными частицами, построенными из элементарных зарядов, если эти частицы в целом электрически нейтральны? Для того чтобы это понять, необходимо принять во внимание два обстоятельства. Во-первых, заряды противоположного знака внутри частицы не совмещены в одной точке. Благодаря этому их внешнее действие не вполне уничтожается — вокруг всякого атома или молекулы имеется электрическое поле, более или менее быстро убывающее с увеличением расстояния. Во-вторых, под действием внешнего поля положение или движение зарядов внутри молекулы слегка изменяется таким образом, что положительные заряды смещаются в направлении электрического поля, а отрицательные — в противоположном направлении. Это явление называется *электрической поляризацией*. Представим себе теперь две сложные нейтральные частицы 1 и 2 на столь малом расстоянии друг от друга, что электрическое поле $\mathbf{E}_1$, возбуждаемое первой частицей в месте нахождения второй, имеет еще заметную величину. Под влиянием этого поля частица 2 *поляризуется*, и возбуждаемое ею электрическое поле $\mathbf{E}_2$ в месте нахождения первой частицы усилится. Под действием поля $\mathbf{E}_2$ первая частица также поляризуется, что поведет к усилению поля $\mathbf{E}_1$, и т. д. В результате частицы будут обращены друг к другу противоположно заряженными сторонами. Они будут притягиваться подобно магнитам, обращенным друг к другу противоположными полюсами. Рассмотренные силы называются *дисперсионными*. Происхождение этого термина связано с тем, что поляризуемостью молекул определяются также *диэлектрическая проницаемость* и *показатель преломления* газа (оптическая дисперсия).

Помимо дисперсионных сил между молекулами газа могут действовать еще так называемые *дипольно-ориентационные силы*. Это тоже силы притяжения, обычно меньшие дисперсионных сил. Кроме того, дипольно-ориентационные силы зависят от температуры газа. Они возникают тогда, когда молекулы газа поляризованы уже в отсутствие внешнего электрического поля. Такие молекулы называются *полярными*. Полярные молекулы во внешнем электрическом поле поворачиваются подобно тому, как поворачивается магнитная стрелка в магнитном поле. Представим опять две полярные молекулы, взаимодействующие между собой. В электрическом поле одной молекулы другая будет поворачиваться. Молекулы будут стремится повернуться так, чтобы их противоположные концы были обращены друг к другу. В результате возникает сила притяжения. Так как ориентация постоянно сбивается тепловым движением, то ясно, что дипольно-ориентационные силы должны зависеть от температуры газа.

Если расстояние между молекулами велико по сравнению с их размерами, то легко показать, что дисперсионные и дипольно-ориентационные силы должны убывать обратно пропорционально седьмой

степени расстояния. Этим результатом нам нигде не придется пользоваться, а потому мы не приводим его доказательства. Читатель сам легко может провести соответствующие расчеты, после того как он приступит к изучению электричества.

Конечно, изложенные соображения недостаточны для понимания природы молекулярных сил. К тому же классическая теория вообще не способна последовательно решить проблему молекулярных и химических сил. Это видно уже из того, что она не может объяснить существование самих атомов и молекул как систем, построенных из элементарных электрически заряженных частиц. Такие системы с ее точки зрения не могли бы быть устойчивыми.

На близких расстояниях, когда электронные оболочки взаимодействующих частиц взаимно проникают друг в друга, силы молекулярного притяжения переходят в силы отталкивания. Теория, основанная на квантовой механике, показывает, что силы отталкивания очень велики, когда расстояние между взаимодействующими частицами мало. Они очень быстро убывают с увеличением расстояния. Когда расстояние превосходит «диаметр» взаимодействующих частиц, силы отталкивания экспоненциально убывают с возрастанием расстояния.

3. Взаимодействие молекул удобно характеризовать потенциальной энергией взаимодействия $U(x)$ как функцией расстояния x между центрами сблизившихся молекул. Сами молекулы для простоты можно считать сферическими. На основании изложенного функция $U(x)$ должна иметь вид, графически представленный на схематическом рис. 94 жирной кривой. Она имеет минимум, в котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания.

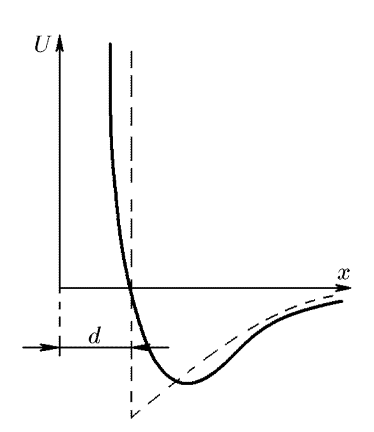


Рис. 94

Во многих вопросах теории газов к хорошим результатам приводит следующая аппроксимация функции $U(x)$:

$$U(x) = \frac{a_1}{x^{12}} - \frac{a_2}{x^6}, \qquad (97.1)$$

где a_1 и a_2 — постоянные. Она называется *потенциалом Леннарда–Джонса* (1894–1954). Первый член соответствует силам отталкивания, второй — силами притяжения Ван-дер-Ваальса. Сила притяжения убывает обратно пропорционально седьмой степени расстояния (так как $F = -dU/dx$). Поэтому член $-a_2/x^6$ может считаться обоснованным теоретически (при больших x). Что касается первого члена, то на него следует смотреть как на простую аппроксимацию.

В теории уравнения состояния Ван-дер-Ваальса применяется еще более грубая аппроксимация. Так как кривая $U(x)$ слева круто под-

нимается вверх, то этот участок кривой заменяется вертикальной прямой, как это изображено на рис. 94 штриховой линией. Если d — расстояние этой прямой от начала координат, то центры взаимодействующих частиц не могут сблизиться на расстояние, меньше d. Рассматриваемая аппроксимация соответствует поэтому *модели твердых упругих* шаров, между которыми действуют силы притяжения. Этой моделью мы и будем пользоваться в дальнейшем. Силы отталкивания учитываются тем, что размеры шаров считаются конечными. Эти силы проявляются только в моменты столкновений. Расстояние d играет роль *диаметра молекулы*. Конечно, диаметр молекулы относится к числу не вполне четко определенных величин.

Еще менее четко определенным является понятие *сферы молекулярного действия*, которое иногда вводится. Оно определяется тем, что силы притяжения молекулы проявляются только внутри сферы молекулярного действия, а вне этой сферы считаются равными нулю. Ясно, что радиус сферы молекулярного действия не может быть указан совершенно точно, так как это зависит от степени точности, предъявляемой к расчету. Ориентировочно он порядка 10^{-7} см.

§ 98. Уравнение Ван-дер-Ваальса

1. Учтем теперь влияние молекулярных сил на вид уравнения состояния газов, пользуясь моделью твердых упругих шаров. Начнем сначала с влияния *сил отталкивания* или, что то же самое, с влияния конечных размеров молекул. Будем предполагать, что силы притяжения между молекулами не действуют. Влияние конечных размеров молекул качественно понять легко. При одних и тех же температурах и концентрациях число ударов о стенку больше в случае молекул конечного размера, чем в случае точечных молекул. Это объясняется тем, что передача импульса в газе по пространству, не занятому молекулами, происходит с *тепловыми скоростями*, а по пространству, заполненному абсолютно твердыми молекулами, — с *бесконечной скоростью*. В результате давление газа возрастает.

Исследуем теперь вопрос количественно. Будем предполагать, что плотность газа не очень велика. Тогда случаи, когда одновременно сталкиваются и приходят во взаимодействие три молекулы или больше, будут относительно очень редки. Много чаще будут встречаться такие случаи, когда сталкиваются между собой только две молекулы, а остальные молекулы в момент столкновения на них не действуют. Такие столкновения называются *парными*. Мы учтем только парные столкновения и полностью пренебрежем влиянием тройных, четверных и прочих столкновений. Ясно, что таким путем нельзя получить уравнение состояния газа, пригодное при больших плотностях. Можно рассчитывать лишь на получение поправок к уравнению Клапейрона.

Допустим сначала, что в сосуде объема V с гладкими стенками находятся две одинаковые молекулы *1* и *2*, совершающие тепловое

движение (рис. 95). Молекулы сталкиваются со стенками и между собой. Из-за этого возникает давление на стенки. Величина давления определяется *суммарной кинетической энергией* обеих молекул и не зависит от того, как эта энергия распределена между молекулами (см. § 59). При вычислении давления можно считать, что одна молекула, например *2*, все время остается неподвижной, а другая (молекула *1*) движется с удвоенной кинетической энергией. Результат расчета от этого не изменится. Центры молекул не могут сблизиться на расстояние, меньшее d. Окружим молекулу *2 сферой ограждения* радиуса d, как это мы делали в § 86 при вычислении средней длины свободного пробега. Движущуюся молекулу *1* можно считать точечной. Очевидно, она не может проникнуть внутрь сферы ограждения неподвижной молекулы. Это значит, что объем, доступный молекуле *1*, благодаря присутствию молекулы *2* уменьшается на объем сферы ограждения, т. е. на величину $(4/3)\pi d^3$. Эта величина равна учетверенной сумме объемов обеих молекул.

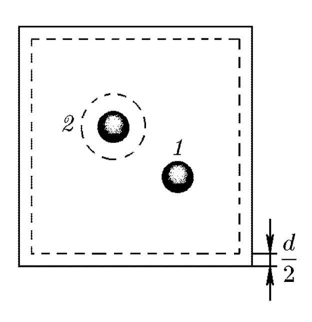


Рис. 95

Пусть теперь в сосуде имеется N одинаковых молекул. При вычислении давления на стенку сосуда можно рассуждать так, как если бы половина из них $(1/2)N$ покоилась и была заменена соответствующими сферами ограждения, а молекулы другой половины были точечными и двигались с удвоенной кинетической энергией. Тогда мы имели бы идеальный газ из $N' = N/2$ точечных молекул с температурой $T' = 2T$. Этим молекулам был бы доступен объем сосуда V за исключением объема, занимаемого $N/2$ сферами ограждения других молекул. Обозначим этот последний объем символом b. Тогда объем, доступный движущимся молекулам, будет равен $V - b$. Давление, оказываемое этими молекулами на стенки сосуда, равно

$$P = n'kT' = \frac{N'}{V-b}\,kT' = \frac{NkT}{V-b}.$$

Если в сосуде находится моль газа, то

$$P(V-b) = RT. \qquad (98.1)$$

Очевидно,

$$b = \frac{N}{2}\,\frac{4\pi}{3}\,d^3 = \frac{2\pi}{3},$$

т. е. объем b равен учетверенному объему всех N молекул газа.

2. При выводе мы пренебрегли следующим обстоятельством. Центр движущейся молекулы не может подойти к стенке на расстояние, меньшее $d/2$. Для него недоступен объем пристеночного слоя толщины $d/2$. Граница такого слоя на рис. 95 изображена штриховой линией. Его объем равен $S \cdot d/2$, где S — площадь внутренней поверхности

сосуда. Такой объем учтен не был. Это можно делать, когда $S \cdot d/2 \ll \ll b$, т. е. $S \ll (4/3)\pi N d^2$. Если сосуд имеет форму шара радиуса R, то это условие сводится к

$$R \ll d\sqrt{N}. \tag{98.2}$$

Для одного моля при $d \sim 10^{-8}$ см это дает $R \ll 10^4$ см $= 100$ м. Давление газа в шаре такого радиуса было бы порядка 10^{-9} атм.

3. Так как давление газа P не может быть отрицательным, то из формулы (98.1) следует, что при всех давлениях $V > b$. Значение $V = b$ достигается только при $P = \infty$. Это заключение неправильно. Постоянная b равна учетверенному объему всех молекул газа. Между тем твердые шары, каковыми в нашей модели являются молекулы, можно разместить в меньшем объеме. Их, конечно, невозможно разместить в объеме $b/4$, в точности равном сумме объемов всех шаров. Даже при наиболее плотной упаковке останутся промежутки между шарами. При наиболее плотной упаковке (см. рис. 175 *а*) общий объем всех шаров $b/4$ составляет $\pi/(3\sqrt{2}) = 0{,}74$ объема всего тела (см. § 134). Отсюда следует, что минимальный объем, до которого может быть сжат газ, по нашей модели равен $(3\sqrt{2}/4\pi)b = 0{,}337b$, и не b, как это было получено из уравнения (98.1). Почему же уравнение (98.1) привело нас к неправильному заключению? Потому, что мы вывели его в предположении парных столкновений, а использовали тогда, когда это условие не выполняется. При всякой более плотной упаковке каждый шар одновременно касается нескольких соседних шаров, а такие случаи при выводе были исключены из рассмотрения.

4. Рассмотрим теперь влияние *сил молекулярного притяжения*. Предполагая, что сил отталкивания нет, изменим модель газа. Молекулы будем считать точками, между которыми действуют силы притяжения. В отличие от сил отталкивания, действующих на близких расстояниях, силы молекулярного притяжения являются *силами дальнодействующими*. Во взаимодействии участвует сразу много молекул, и схема парных столкновений становится непригодной. Окружим каждую молекулу сферой молекулярного действия. Если эта сфера целиком находится внутри газа, то силы, действующие на рассматриваемую молекулу со стороны окружающих молекул, в среднем уравновешиваются (рис. 96). Но этого не будет, когда молекула находится вблизи границы газа со стенкой. Здесь сфера молекулярного действия лишь частично проходит в газе. Появляется избыток молекул, тянущих рассматриваемую молекулу внутрь газа, над молекулами, тянущими ее наружу. Таким образом, вблизи стенки возникает *пристеночный слой газа*, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия.

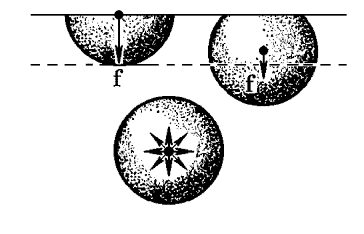


Рис. 96

Каждая молекула этого слоя в среднем подвергается действию силы f, направленной в сторону газа. Величина силы f максимальна, когда молекула находится у самой стенки, и убывает при удалении от нее.

Когда молекула газа летит к стенке, а затем отражается от нее, то меняется ее импульс. Изменение импульса подсчитывается совершенно так же, как это делалось в § 59 при вычислении давления идеального газа. Ежесекундное изменение импульса всех молекул, падающих на единицу площади стенки и отражающих от нее, равно $(1/3)\, nm\langle v^2\rangle$. Однако, в отличие от идеальных газов, импульс налетающих молекул изменяется не только под действием сил давления со стороны стенки, но и под действием сил, с которыми их тянут внутрь газа молекулы пристеночного слоя. В частности, под действием этих последних сил молекула может отразиться внутри пристеночного слоя, не долетев до стенки. Вместо сил, действующих на налетающие молекулы, можно по третьему закону Ньютона ввести равные им и противоположно направленные силы, действующие на стенку и на молекулы пристеночного слоя. Пусть P — средняя сила давления газа на стенку, а P_i — средняя сила (отнесенная к единице площади), с которой молекулы пристеночного слоя втягиваются внутрь газа. Тогда

$$P + P_i = \frac{1}{3}\, nm\langle v^2\rangle,$$

или

$$P + P_i = nkT. \tag{98.3}$$

Из изложенного видно, что давление на стенку P не зависит от материала стенки. Роль стенки может выполнять сам газ. Проведем мысленно произвольное сечение, разделяющее газ на две части. Давление одной части на другую будет таким же, как если бы эта другая часть была твердой стенкой. Оно равно P, а не $P + P_i$ или какой-либо другой комбинации этих величин. Именно это давление P входит в уравнение гидродинамики и газодинамики.

Сила P_i называется *внутренним*, или *молекулярным*, *давлением*. Ее можно представить в виде $P_i = \langle N_{\text{сл}} f\rangle$, где f — сила, действующая на молекулу пристеночного слоя, а $N_{\text{сл}}$ — число молекул в нем, отнесенное к единице площади. Можно также написать $P_i \sim \langle N_{\text{сл}}\rangle\langle f\rangle$. Обе величины $\langle N_{\text{сл}}\rangle$ и $\langle f\rangle$ пропорциональны плотности или обратно пропорциональны объему газа. Предполагая опять, что газ взят в количестве одного моля, можно положить

$$P_i = \frac{a}{V^2}, \tag{98.4}$$

где a — постоянная, характерная для рассматриваемого газа. Тогда (98.3) переходит в

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT. \tag{98.5}$$

5. Теперь надо учесть совместное действие сил притяжения и сил отталкивания. Для неплотных газов, к которым относятся наши

рассуждения, поправки на силы притяжения и отталкивания можно вводить *независимо*. Тогда в результате комбинации формул (98.1) и (98.5) получится

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \qquad (98.6)$$

Это уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Ван-дер-Ваальс получил его теоретически в 1873 г. Теоретический вывод уравнения (98.6) применим при выполнении условий

$$b \ll V, \quad a/V^2 \ll P. \qquad (98.7)$$

Кроме того, вывод предполагает, что молекулы газа сферически симметричны, поскольку он относится к модели твердых упругих шаров. С этим связано то обстоятельство, что в действительности даже для неплотных газов величины a и b зависят от температуры.

Для плотных газов уравнение Ван-дер-Ваальса, как количественное соотношение, не годится. Однако качественно оно правильно передает поведение и таких газов. Поэтому для изучения качественного поведения вещества мы будем в дальнейшем применять уравнение Ван-дер-Ваальса во всей области изменения давлений и температур. Но тогда на него надо смотреть, как на *приближенное полуэмпирическое уравнение*. Газы, точно подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса, называются *газами Ван-дер-Ваальса*. Ясно, что они являются идеализациями.

Нетрудно записать уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного числа ν молей газа. Если газ занимает объем V, то молярный объем будет V/ν. Этой величиной надо заменить V в уравнении (98.6). В результате получится

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT, \qquad (98.8)$$

или

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT. \qquad (98.9)$$

6. Согласно закону Бойля–Мариотта произведение PV для идеальных газов остается постоянным, если только температура поддерживается постоянной. Посмотрим, как ведет себя это произведение для газа Ван-дер-Ваальса. Экспериментально удобно исследовать зависимость PV от P, оставляя температуру постоянной. Теоретически, однако, проще получить зависимость PV от плотности $\rho = \mu/V$. Перепишем уравнение (98.6) в виде

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \qquad (98.10)$$

После умножения на V и замены в правой части V на μ/ρ получим

$$PV = \frac{\mu RT}{\mu - b\rho} - \frac{a}{\mu}\,\rho,$$

где μ — молярная масса газа. Для отыскания экстремума этого выражения находим его производную по ρ. Приравнивая ее нулю и учитывая, что $\mu > b\rho$, найдем, что экстремум имеет место при

$$\rho = \frac{\mu}{b}\left(1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}}\right). \tag{98.11}$$

Исследование второй производной показывает, что это есть минимум. Таким образом, если изотермически сжимать газ из состояния бесконечного разрежения, то сначала он будет сжиматься сильнее идеального газа, а после прохождения через минимум PV — слабее. Это и понятно. Для разреженного газа бóльшую роль играют силы притяжения, способствующие сжатию, чем силы отталкивания, препятствующие сжатию. Напротив, для плотных газов более существенное влияние на их поведение оказывают силы отталкивания. С повышением температуры минимум PV смещается в сторону меньших ρ. Это связано с тем, что с повышением температуры увеличивается число столкновений, а потому возрастает роль сил отталкивания. Если $RTb/a = 1$, то минимум смещается в начало координат $\rho = 0$. Температура, при которой это происходит, называется *температурой Бойля.* Она равна

$$T_{\text{B}} = \frac{a}{Rb}. \tag{98.12}$$

Ниже температуры Бойля при сжатии газа произведение PV проходит через минимум. Так ведет себя при комнатных температурах большинство газов. Выше температуры Бойля силы отталкивания всегда перевешивают силы притяжения: с возрастанием ρ произведение PV растет монотонно. При комнатных температурах так ведут себя водород и гелий.

§ 99. Другой метод введения поправки на силы притяжения между молекулами. Уравнение Дитеричи

1. Влияние пристеночного молекулярного слоя на уравнение состояния можно учесть другим способом, который приводится ниже. Отвлечемся сначала от молекулярных сил притяжения, с которыми стенка может действовать на молекулы газа. Будем предполагать, что стенка действует на молекулы газа только при столкновениях с ними. Как выяснено в предыдущем параграфе, молекулы пристеночного слоя подвергаются действию результирующей силы, направленной внутрь газа. Вследствие этого концентрация молекул в пристеночном слое должна убывать при приближении к стенке в соответствии с формулой Больцмана

$$n = n_\infty e^{-U/kT}, \tag{99.1}$$

где U — потенциальная энергия молекулы. Этим и объясняется уменьшение давления газа на стенку. Энергия U является функцией расстояния x молекулы от стенки. Она максимальна у самой стенки и быстро убывает с возрастанием x. Ее значение на бесконечности U_∞ условимся считать

равным нулю. (Бесконечными считаются расстояния больше радиуса сферы молекулярного действия.) Давление на стенку определяется пристеночной концентрацией n_0, а не внутренней концентрацией n_∞. Считая молекулы точечными, можем написать, как для идеального газа:

$$P = n_0 kT = n_\infty kT e^{-U_0/kT}, \tag{99.2}$$

где U_0 — значение потенциальной энергии молекулы у стенки сосуда. Если выполнено условие $U_0 \ll kT$, то $e^{U_0/kT} \approx 1 + U_0/kT$, а потому

$$P + n_\infty U_0 = n_\infty kT. \tag{99.3}$$

Сила притяжения, действующая на пристеночную молекулу, а с ней и потенциальная энергия U_0, пропорциональны концентрации молекул газа $n_\infty = N/V$. Поэтому можно написать $U_0 = \alpha n_\infty$, где α — постоянная для рассматриваемого газа величина. Предыдущая формула преобразуется к виду $(P + \alpha n_\infty^2) = n_\infty kT$, или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT, \tag{99.4}$$

если ввести новую постоянную $a = \alpha N^2$. Этот результат совпадает с (98.5). Заметим еще, что через постоянную a потенциальная энергия U_0 выражается формулой

$$U_0 = \frac{a}{NV}. \tag{99.5}$$

2. Молекулы пристеночного слоя притягиваются не только молекулами газа, но и молекулами стенки. Это должно привести к уплотнению пристеночного слоя и к увеличению давления газа на стенку. Получается парадоксальный результат: давление газа на стенку и постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса должны зависеть от материала стенки. Этот результат не согласуется с опытом, а вывод его неверен. Разберемся в этом вопросе.

Сила F, действующая на единицу площади стенки из-за ударов налетающих молекул, действительно возрастает. Но это не единственная сила, действующая на стенку. Стенка притягивает газ. По третьему закону Ньютона газ притягивает стенку с равной, но противоположно направленной силой. Обозначим модуль через F_1. Чтобы получить давление газа на стенку, силу F_1 надо вычесть из F. Покажем, что в пределах точности расчета, принятой при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса, результат не будет зависеть от материала стенки.

Пусть $U'(x)$ — потенциальная энергия молекулы в поле сил притяжения стенки. Формулу Больцмана теперь надо писать в виде

$$n = n_\infty \exp\left(-\frac{U + U'}{kT}\right).$$

Поэтому вместо (99.3) мы придем к соотношению

$$F = n_\infty kT - n_\infty(U_0 + U_0').$$

Вычислим теперь силу F_1. Стенка притягивает молекулу с силой f_1, абсолютная величина которой равна $f_1 = dU'/dx$. число молекул в слое единичной площади и толщины dx есть $n\,dx$. Следовательно,

$$F_1 = \int_0^\infty n f_1\,dx = \int_0^\infty n\,\frac{dU'}{dx}\,dx = \int_{U_0'}^0 n\,dU'.$$

В принятом приближении зависимость концентрации n от координаты x учитывать не надо, а потому $F_1 = -n_\infty U_0'$. Вычитая F_1 из F, найдем

$$P = F - F_1 = n_\infty kT - n_\infty U_0,$$

что совпадает с (99.3). Таким образом, давление P не зависит от материала стенки.

Обобщить это доказательство на случай произвольно больших плотностей газа, положив в основу рассмотрения механизм явления, довольно затруднительно. Однако в этом и нет необходимости. Независимость давления газа на стенку сосуда от материала стенки можно доказать на основе общих соображений. Рассмотрим закрытый цилиндрический сосуд, наполненный газом, противоположные основания которого AB и CD сделаны из различных материалов (рис. 97). Допустим, что установилось состояние равновесия. Если бы давления на стенки AB и CD были разными, то сосуд пришел бы в движение, и равновесие, вопреки предположению, было бы невозможно.

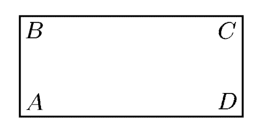


Рис. 97

3. Вернемся к формуле (99.2), но не будем аппроксимировать показательную функцию линейной. Тогда с учетом соотношения (99.5) получим

$$P = n_\infty kT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) = \frac{RT}{V} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right).$$

Введем сюда поправку на конечный объем молекул совершенно так же, как это делалось в предыдущем параграфе. Тогда

$$P(V-b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right). \tag{99.6}$$

Это *уравнение Дитеричи.* В пределе, когда $b \ll V$, а $a \ll RTV$, уравнение (99.6) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса. Чтобы выполнить такой предельный переход, аппроксимируем в формуле (99.6) показательную функцию линейной. Получим

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)}.$$

В последнем слагаемом величиной b следует пренебречь. Это приводит к ошибке второго порядка по малым поправкам a и b. Величинам же такого порядка при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса мы пренебрегли. Таким образом, мы снова возвращаемся к уравнению (98.10).

Уравнение Дитеричи является таким же полуэмпирическим уравнением, что и уравнение Ван-дер-Ваальса. Оба уравнения можно считать теоретически обоснованными только при выполнении условий (98.7). Для умеренных давлений уравнение Дитеричи значительно лучше уравнения Ван-дер-Ваальса, но зато совершенно непригодно для высоких давлений.

4. Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса, было предложено много эмпирических или полуэмпирических уравнений состояния реальных газов. За счет увеличения эмпирических постоянных, входящих в эти уравнения, удается достигнуть лучшего согласия с опытом по сравнению с тем, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса. Однако уравнение Ван-дер-Ваальса благодаря своей простоте и ясному физическому смыслу входящих в него постоянных до сих пор является наиболее распространенным уравнением для анализа качественного поведения реальных газов и жидкостей. Приводим некоторые из наиболее известных уравнений состояния.

Уравнение Бертло:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \tag{99.7}$$

Уравнение Клаузиуса:

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT. \tag{99.8}$$

Уравнение Камерлинга-Оннеса:

$$PV = RT\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \ldots\right), \tag{99.9}$$

где $B_2, B_3, \ldots$ называются вторым, третьим и последующими *вириальными коэффициентами*. Они являются функциями температуры. Таким уравнением мы уже пользовались в § 33 при приведении шкалы газового термометра к термодинамической шкале. Там же было показано, что уравнение состояния всякого газа может быть приведено к виду (99.9). Однако уравнение (99.9) получает конкретное содержание только после того, как будут найдены выражения для входящих в него вириальных коэффициентов, как функций температуры.

Уравнения Бертло и Клаузиуса отличаются от уравнения Ван-дер-Ваальса поправками, вводимыми чисто эмпирически. Уравнение Бертло вблизи критической точки (см. следующий параграф) не имеет никаких преимуществ по сравнению с уравнением Ван-дер-Ваальса. Зато при умеренных давлениях оно лучше согласуется с опытом. Уравнение Клаузиуса точнее уравнения Ван-дер-Ваальса, поскольку оно содержит третью эмпирическую постоянную c. Благодаря этому с помощью уравнения Клаузиуса можно учесть отклонения от закона соответствующих состояний (см. следующий параграф).

ЗАДАЧА

Вычислить температуру Бойля для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

Ответ.

$$T_{\text{B}} = a/Rb. \tag{99.10}$$

§ 100. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

1. Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа изотерм. Уравнение изотермы можно представить в виде (98.6) или (98.10), если считать температуру T постоянной. При высоких температурах последний член в формуле (98.10) можно отбросить. Тогда изотерма будет гиперболой, асимптотами которой являются изобара $P = 0$ и изохора $V = b$. Всякая другая изобара $P = \text{const}$ будет пересекать такую изотерму в одной точке.

Для исследования изотерм при любых значениях T умножим уравнение (98.6) на V^2.

После раскрытия скобок уравнение изотермы примет вид

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0. \tag{100.1}$$

Это уравнение третьей степени по V, в которое давление P входит в качестве параметра. Поскольку его коэффициенты вещественны, уравнение имеет либо один вещественный корень, либо три корня. Каждому корню на плоскости VP соответствует точка, в которой изобара $P = \text{const}$ пересекает изотерму. В первом случае, когда корень один, и точка пересечения будет одна. Так будет, как мы видели, при любых давлениях, если температура достаточно высока. Изотерма имеет вид монотонно опускающейся кривой MN (рис. 98). При более низких температурах и надлежащих значениях давления P уравнение (100.1) имеет три корня V_1, V_2, V_3. В таких случаях изобара $P = \text{const}$ пересекает изотерму в трех точках L, C, G (рис. 98). Изотерма содержит волнообразный участок $LBCAG$. Она сначала монотонно опускается вниз (участок DB), затем на участке BA монотонно поднимается вверх, а за точкой A снова монотонно опускается. При некоторой промежуточной температуре три корня V_1, V_2, V_3 становятся равными. Такая температура и соответствующая ей изотерма называются *критическими*. Критическая изотерма FKH всюду монотонно опускается вниз, за исключением одной точки K, являющейся точкой перегиба изотермы. В ней касательная к изотерме горизонтальна. Точка K называется *критической точкой*. Соответствующие ей давление P_k, объем V_k и температура T_k называются также *критическими*. Говорят, что вещество находится в *критическом состоянии*, если его объем и давление (а следовательно, и температура) равны критическим.

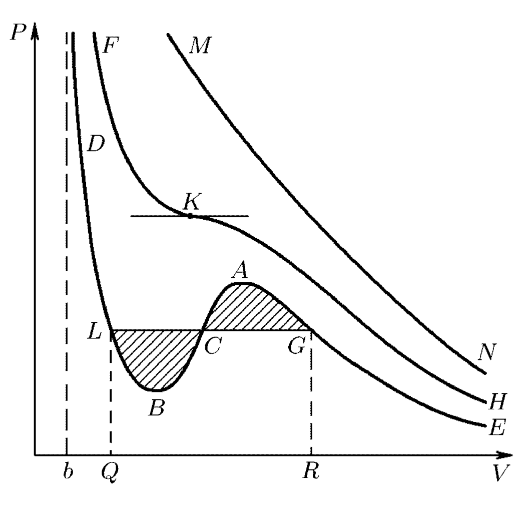


Рис. 98

Критическая температура и критическое состояние никоим образом не являются понятиями, связанными исключительно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Такие понятия можно было бы ввести для любого уравнения состояния, изотермы которого имеют волнообразный характер, а при повышении температуры переходят в монотонные. Для всего последующего изложения существен только такой ход изотерм, а не конкретная форма уравнения состояния. Более того, возможность существования вещества в критическом состоянии не может быть обоснована с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Это видно уже из того, что уравнением Ван-дер-Ваальса приходится пользоваться вне области его применимости. К понятию критического состояния

можно прийти путем анализа экспериментальных изотерм вещества без использования какого бы то ни было «теоретического» уравнения состояния, как это и было на самом деле. Однако мы не встанем на такой путь чистого эмпиризма, а постараемся показать, какая существует связь между критическими явлениями, уравнением состояния и общими условиями термодинамического равновесия. Ради простоты проведем все рассуждения почти исключительно на основе уравнения Ван-дер-Ваальса. Но его следует рассматривать не как истинное, а как «модельное» уравнение состояния вещества. После этого разъяснения можно не опасаться, что у читателя возникнет неправильное представление, что критические явления нельзя понять без уравнения Ван-дер-Ваальса.

2. Для нахождения критических параметров P_k, V_k, T_k учтем, что в критической точке уравнение (100.1) переходит в

$$P_k V^3 - (RT_k + P_k b)V^2 + aV - ab = 0.$$

Поскольку в этом случае все три корня совпадают и равны V_k, уравнение должно приводиться к виду

$$P_k(V - V_k)^3 = 0.$$

Возводя в куб и сравнивая коэффициенты, получим три уравнения:

$$P_k V_k^3 = ab, \quad 3P_k V_k^2 = a, \quad 3P_k V_k = RT_k + P_k b.$$

Решая их, найдем

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \tag{100.2}$$

К тем же результатам можно прийти, заметив, что критическая точка K является точкой перегиба изотермы, касательная в которой горизонтальна, а потому в точке K должны соблюдаться соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \tag{100.3}$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением изотермы (98.6), снова приведем к формулам (100.2).

Отношение $K_k = RT_k/P_k V_k$ называется *критическим коэффициентом*. Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса критический коэффициент равен

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8}{3} = 2{,}67. \tag{100.4}$$

В действительности критические коэффициенты для реальных газов имеют различные значения, и все они больше $8/3$, как показывает табл. 10.

Критическая температура, по Ван-дер-Ваальсу, связана с температурой Бойля (98.12) соотношением

$$T_{\text{Б}} = \frac{27}{8} T_k = 3{,}375 T_k. \tag{100.5}$$

Качественно это соотношение согласуется с опытом. Числовой коэффициент в соотношении между T_B и T_k, измеренный на опыте, оказался равным для гелия 3,5, водорода 3,3, азота 2,4.

Таблица 10

Вещество	K_k	Вещество	K_k
H_2	3,03	SO_2	3,60
He	3,13	C_6H_6	3,76
N_2	3,42	H_2O	4,46
O_2	3,42	CO_2	4,49

3. Примем в качестве единиц объема, давления и температуры критические значения этих величин. Объем, давление и температура, измеренные в таких единицах, называются *приведенными*. Они определяются выражениями:

$$\varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \pi = \frac{P}{P_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \tag{100.6}$$

Уравнение состояния, записанное в этих безразмерных переменных, называется *приведенным уравнением состояния*. Для газов Ван-дер-Ваальса из (100.2) находим

$$V = 3b\varphi, \quad P = \frac{a\pi}{27b^2}, \quad T = \frac{8a}{27Rb}\,\tau.$$

После подстановки этих выражений в уравнение Ван-дер-Ваальса оно принимает вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\,\tau. \tag{100.7}$$

В этом виде уравнение состояния не содержит никаких индивидуальных констант вещества. *Приведенные уравнения состояния одинаковы для всех веществ.* Этот вывод обладает большей общностью, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, из которого он был получен. Для справедливости вывода конкретный вид уравнения состояния не играет роли. Существенно только, что оно содержит *три* параметра: a, b и R. Всякое уравнение состояния, обладающее этим свойством, записанное в безразмерных величинах φ, π, τ, должно быть также одинаковым для всех веществ. Это положение называется *законом соответственных состояний*. Соответственными называются такие состояния разных веществ, которые имеют одинаковые значения приведенных параметров φ, π и τ. Из закона соответственных состояний следует, что *если для различных веществ из трех параметров φ, π, τ совпадают значения каких-либо двух, то будут совпадать и значения третьего параметра*, т. е. эти вещества находятся в соответственных состояниях.

ЗАДАЧИ

1. Исследовать вид изотерм и получить выражения для критических параметров для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

Решение. Уравнением изотермы является (99.6), где температура T должна считаться постоянной. Найдя производную $(\partial P/\partial V)_T$, легко убедиться, что ее знак совпадает со знаком квадратного трехчлена $f(V) = -RTV^2 + a(V-b)$. В области $V \leqslant b$ трехчлен заведомо отрицателен, т. е. в этой области он не имеет корней. Если $a - 4RTb > 0$, то трехчлен имеет два корня V_1 и V_2, причем $b \leqslant V_1 < V_2$. В точках $V = V_1$ и $V = V_2$ трехчлен, а с ним и производная $(\partial P/\partial V)_T$ меняют знаки. Отсюда следует, что изотерма будет типа волнистой кривой $DBAE$ (см. рис. 98). При $a - 4RTb < 0$ трехчлен $f(V)$ не имеет вещественных корней, производная $(\partial P/\partial V)_T$ всюду отрицательна, изотерма представляется монотонно опускающейся кривой типа MN. Условие равенства корней $a - 4RTb = 0$ определяет критическую температуру. Критический объем найдется решением уравнения $-RT_kV^2 + a(V-b) = 0$. Выполнив вычисления, найдем

$$T_k = \frac{a}{4Rb}, \quad V_k = 2b, \quad P_k = \frac{a}{4b^2e^2}. \tag{100.8}$$

Критический коэффициент

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{e^2}{2} = 3{,}7, \tag{100.9}$$

а температура Бойля

$$T_{\text{B}} = 4T_k. \tag{100.10}$$

2. Записать приведенное уравнение состояния Дитеричи.

Ответ.

$$\pi\left(\varphi - \frac{1}{2}\right) = \frac{e^2}{2}\,\tau e^{-2/\varphi\tau}. \tag{100.11}$$

§ 101. Изотермы реального газа. Правило Максвелла. Непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества

1. Не все состояния вещества, совместимые с уравнением Ван-дер-Ваальса, могут быть реализованы в действительности. Для этого необходимо еще, чтобы они были *термодинамически устойчивы*. Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости физически однородного вещества состоит в выполнении неравенства (51.14), т. е.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{101.1}$$

Физически оно означает, что при изотермическом уравнении давления объем тела должен уменьшаться. Иными словами, при возрастании V все изотермы должны монотонно опускаться. Между тем, ниже критической температуры на изотермах Ван-дер-Ваальса имеются поднимающиеся участки типа BCA (см. рис. 98). Точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые практически реализованы быть не могут. При переходе к практическим изотермам эти участки должны быть выброшены, как это и сделано на рис. 99.

Таким образом, реальная изотерма распадается на две ветви EGA и BLD, отделенные друг от друга. Естественно предположить, что этим двум ветвям соответствуют различные агрегатные состояния вещества. Ветвь EA характеризуется относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности; она соответствует *газообразному состоянию вещества*. Напротив, ветвь BD характеризуется относительно малыми объемами, а следовательно, большими плотностями; она соответствует *жидкому состоянию вещества*.

Мы распространяем, следовательно, уравнение Ван-дер-Ваальса и на область жидкого состояния. Таким путем удается получить удовлетворительное качественное описание явления перехода газа в жидкость и обратно.

2. Возьмем достаточно разреженный газ при температуре ниже критической. Исходное состояние его на диаграмме VP изображается точкой E (рис. 99). Будем сжимать газ квазистатически, поддерживая температуру T по изотерме вверх. Можно было бы думать, что она достигает крайнего положения A, где изотерма обрывается. В действительности, однако, начиная с некоторой точки G, давление в системе перестает повышаться, и она распадается на две *физически однородные части*, или *фазы*: газообразную и жидкую.

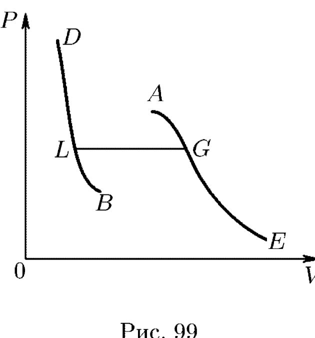


Рис. 99

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается участком GL горизонтальной прямой. При этом во время сжатия плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными их значениям в точках L и G соответственно. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе — увеличивается, пока не будет достигнута точка L, в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

Такой ход изотерм впервые был обнаружен на опыте в конце XVIII века голландским ученым ван Марумом (1750–1837). Ван Марум провел серию опытов с целью проверки закона Бойля–Мариотта. Одним из исследуемых газов был аммиак. С увеличением давления объем газа сначала уменьшался обратно пропорционально давлению, как того требовал закон Бойля–Мариотта. Однако когда давление достигло 7 атм, оно неожиданно переставало расти при дальнейшем сжатии, хотя объем и продолжал уменьшаться. При давлении 7 атм происходило сжижение газообразного аммиака. Начиная с этого момента, сжатие вещества приводило лишь к увеличению количества жидкого и уменьшению газообразного аммиака.

После ван Марума последовали многочисленные попытки путем сжатия газов перевести их в жидкое состояние. Особенно больших успехов в этом направлении достиг Фарадей (1791–1867). Он применял

комбинированный метод, сочетая сжатие газа с его охлаждением. Однако все эти исследования производились вслепую. Оставалось неясно, почему при сжатии одних газов происходит сжижение, а других — нет. Влияние охлаждения и сама возможность сжижения газов не были ясны. Положение разъяснилось после классических работ английского физика Томаса Эндрюса (1813–1885), выполненных в течение 1861–1869 гг. Эндрюс систематически исследовал ход изотерм углекислоты (CO_2) при различных температурах и на основе этих исследований ввел понятие критической температуры. Углекислота им была выбрана сознательно, так как она обладает критической температурой (31 °C), лишь незначительно превышающей комнатную, и сравнительно невысоким критическим давлением (72,9 атм). Оказалось, что при температуре выше 31 °C изотермы углекислоты монотонно опускаются вниз, т. е. имеют гиперболический вид. Ниже этой температуры на изотермах углекислоты появляются горизонтальные участки, на которых изотермическое сжатие газа приводит к его конденсации, но не к увеличению давления. Таким путем было установлено, что *сжатием газ можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической. Но это невозможно сделать никаким повышением давления, если температура газа выше критической.*

3. Положение горизонтального участка изотермы GL легко определить, пользуясь термодинамическим равенством Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{101.2}$$

Для этого заметим, что из состояния G (см. рис. 98) вещество можно перевести в состояние L двумя изотермическими процессами: по изотерме GCL двухфазного состояния вещества и по теоретической изотерме физически однородного вещества $GACBL$, содержащей неустойчивый участок ACB. Применим равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу $GCLBCAG$. Это — изотермический процесс, а потому равенство Клаузиуса принимает вид $\oint \delta Q = 0$. Кроме того, $\delta Q = dU + PV$, $\oint dU = 0$, так что $\oint P\,dV = 0$, или

$$\int\limits_{GCL} P\,dV + \int\limits_{LBCAG} P\,dV = 0.$$

Это соотношение можно переписать так:

$$\int\limits_{LCG} P\,dV = \int\limits_{LBCAG} P\,dV.$$

Отсюда следует, что площадь прямоугольника $QLGR$ должна быть равна площади криволинейной фигуры $QLBCAGR$. Значит, прямую GCL надо провести так, чтобы равнялись площади $GACG$ и $CBLC$, заштрихованные на рис. 98. Это правило называется *правилом Максвелла*. В § 112, п. 2 мы приведем другое доказательство этого правила.

4. Если за исходное состояние вещества взять жидкое (точка D на изотерме), то при изотермическом расширении точка, изображающая его состояние, будет перемещаться вниз по изотерме, пока она не достигнет положения L, начиная с которого появится новая — газообразная — фаза. Дальнейший изотермический процесс расширения двухфазной системы пойдет вдоль горизонтального участка изотермы LCG. В точке G все вещество перейдет в газообразное состояние. Затем изотермическое расширение идет по участку изотермы GE, причем вещество все время остается в газообразном состоянии.

При специальных условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками изотермы GA и BL. Эти состояния называются *метастабильными*. Участок GA изображает так называемый *пересыщенный пар*, участок BL — *перегретую жидкость*. Обе фазы обладают ограниченной устойчивостью. Каждая из них может существовать до тех пор, пока она не граничит с другой, более устойчивой фазой. Например, пересыщенный пар переходит в насыщенный, если в него ввести каплю жидкости. Перегретая жидкость закипает, если в нее попадают пузырьки воздуха или пара [1]. Подробнее метастабильные состояния будут рассмотрены в гл. X.

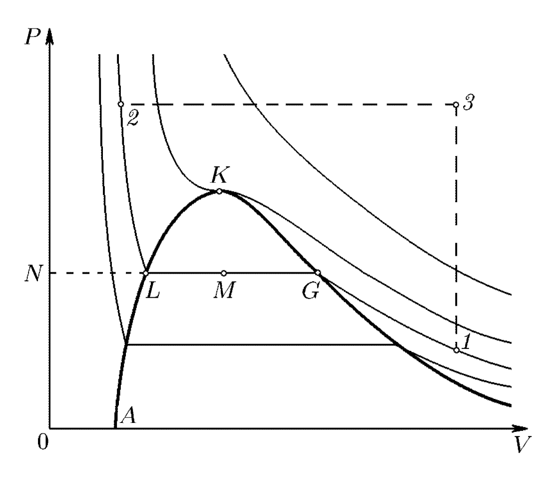


Рис. 100

5. На рис. 100 схематически изображено семейство реальных изотерм. Жирная кривая $ALKG$, соединяющая концы горизонтальных участков изотерм, делит плоскость VP на две области. Область между кривой $ALKG$ и изобарой $P = 0$ соответствует *двухфазным состояниям вещества*. Это значит, что каждая точка этой области изображает такое состояние вещества, в котором оно не является физически однородным, а состоит из жидкости и ее насыщенного пара. Ниже изобары

[1] Наряду с термином «газ» распространен также термин «пар». Эта двойственная терминология возникла в то время, когда считалось, что пар может быть превращен в жидкость, а газ нет. После того как все газы были сконденсированы, для такой двойственности не осталось оправдания. Газ и пар — это одно и то же. Когда говорят о паре какой-либо жидкости, то этим желают подчеркнуть, что речь идет о газе, получающемся испарением этой жидкости. Только по привычке мы говорим о водяном паре, а не о водяном газе, о насыщенном паре, а не о насыщенном газе и пр.

$P = 0$ двухфазное состояние невозможно, так как давление пара не может быть меньше нуля. Область над кривой $ALKG$ и ниже изобары $P = 0$, напротив, соответствует *однофазным состояниям*. Каждая точка этой области изображает состояние физически однородного вещества. Впрочем, точки под граничной кривой $ALKG$, наряду с двухфазными состояниями вещества, могут изображать и однофазные состояния, которым соответствуют теоретические изотермы, имеющие волнообразный характер. Это, во-первых, метастабильные состояния — *перегретая жидкость* и *пересыщенный пар*. Во-вторых, это абсолютно неустойчивые состояния, которым соответствуют поднимающиеся участки теоретических изотерм. Такие состояния могут играть роль только в теоретических рассуждениях, подобных тем, которые применялись при доказательстве правила Максвелла.

6. Возьмем в двухфазной области какую-либо точку M (рис. 100). Вещество, состояние которого изображается этой точкой, состоит из жидкости и газа. Определим относительное содержание этих фаз. Для простоты будем предполагать, что масса взятого вещества равна единице. Тогда удельные объемы жидкости и газа изобразятся длинами отрезков NL и NG соответственно, а объем всего вещества V_M — длиной отрезка NM. Если масса газа равна $m_\text{г}$, а жидкости — $m_\text{ж}$, то

$$V_M = NM = m_\text{ж} NL + m_\text{г} NG.$$

Так как $m_\text{ж} + m_\text{г} = 1$, то это соотношение можно переписать в виде

$$(m_\text{ж} + m_\text{г}) NM = m_\text{ж} NL + m_\text{г} NG.$$

Отсюда

$$\frac{m_\text{ж}}{m_\text{г}} = \frac{NG - NM}{NM - NL},$$

или

$$\frac{m_\text{ж}}{m_\text{г}} = \frac{MG}{LM}. \tag{101.3}$$

Таким образом, точка M делит отрезок LG на части LM и MG, обратно пропорциональные массам жидкости и газа. Этот результат называется *правилом рычага*.

7. Рассматривая рис. 100, можно прийти к важному принципиальному заключению. Пусть начальное состояние газа изображается точкой *1* при температуре ниже критической. Будем изотермически сжимать газ. В точке G начнется превращение его в жидкость. Этот процесс закончится в точке L. При дальнейшем сжатии по изотерме $L2$ вещество будет оставаться все время жидким. Мы перевели вещество из газообразного состояния *1* в жидкое *2* и имели возможность наблюдать, *где начинается и как происходит это превращение*. Но можно тот же переход произвести иначе. Нагреем газ при постоянном объеме, чтобы его температура и давление стали выше критических (прямая

13). Затем, оставляя давление постоянным, охладим газ ниже критической температуры (прямая *32*). Мы придем в то же состояние *2*, т. е. сконденсируем газ в жидкость. Однако при этом *вещество все время будет оставаться физически однородным, свойства его будут меняться непрерывно, и не имеет смысла говорить, что в какой-то момент произошла конденсация.*

Начальное и конечное состояния *1* и *2* физически однородного вещества в однофазной области можно выбрать каким угодно. Переход из одного состояния в другое может быть произведен вдоль произвольной кривой, соединяющей точки *1* и *2*. Если эта кривая пересекает двухфазную область, то будет нарушаться физическая однородность вещества — вещество разделится на жидкость и газ. При выходе из двухфазной области вещество снова станет физически однородным и останется таковым в конечном состоянии *2*. Если же кривая перехода обходит двухфазную область, то никаких скачкообразных превращений вещества из газа в жидкость или обратно наблюдаться не будет — вещество все время будет оставаться физически однородным. Такое поведение вещества было установлено Эндрюсом путем анализа экспериментальных изотерм углекислоты. Когда состояние вещества изображается точкой над граничной кривой $ALKG$, то, согласно Эндрюсу, различие между жидкостью и газом будет только *количественным, но не качественным*. Вещество из одного состояния можно перевести в другое непрерывно. Именно это имеют в виду, когда, следуя Ван-дер-Ваальсу, говорят о *непрерывности жидкого и газообразного состояний вещества*. Только в области под граничной кривой $ALKG$, где вещество распадается на две фазы, отделенные одна от другой границей раздела и обладающие различными физическими свойствами, физически оправдано различать жидкое и газообразное состояния вещества.

8. Теория Ван-дер-Ваальса, которую мы излагали выше, при всей ее простоте дает стройную, качественно верную картину поведения вещества при его превращениях из жидкого состояния в газообразное и обратно. Она впервые привела в систему запутанные явления, связанные с такими превращениями. Невольно испытываешь чувство восхищения перед простотой и красотой теории, охватывающей столь громадный круг явлений. И тем не менее мы еще очень далеки от полного физического понимания этих явлений. В наиболее интересной области сильно сжатых газов и жидкостей, включая область двухфазных состояний вещества, уравнение Ван-дер-Ваальса не только не обосновано теоретически, но даже приводит к значительным количественным расхождениям с опытом. Теория Ван-дер-Ваальса может быть охарактеризована как термодинамическая теория, основанная на уравнении состояния, которое является результатом экстраполяции теоретических и экспериментальных данных. Между тем, всякая последовательная молекулярная теория должна без привлечения каких бы то ни было добавочных соображений дать полную количественную и качественную картину поведения вещества и, в частности, его фазовых превращений. Такой физической теории пока еще нет.

ЗАДАЧИ

1. Применим к круговым процессам $LBCL$ и $CAGC$ (см. рис. 98) равенство Клаузиуса (101.2). Тогда найдем, что площади циклов $LBCL$ и $CAGC$ равны нулю, т. е. кривая $LBCAG$ должна совпадать с прямой LCG. В чем причина этого противоречия?

Решение. Дело в том, что в двухфазной области изображающая точка определяет состояние вещества не однозначно. Она может изображать равновесное состояние либо двухфазной системы, либо физически однородного, но абсолютно неустойчивого вещества. Рассмотрим, например, цикл $LBCL$. В точке C при переходе с кривой BC на прямую CL физически однородное вещество распадается на жидкость и газ. Это необратимый процесс. К нему равенство Клаузиуса неприменимо. Надо пользоваться неравенством (38.5). В рассматриваемом случае оно сводится к неравенству $\oint_{LBCL} P\,dV \leqslant 0$ и означает, что площадь цикла $LCBL$ отрицательна. Это действительно так. Для обратного цикла $LCBL$ площадь положительна, и неравенство Клаузиуса выполняться не может. Это означает, что такой цикл невозможен, т. е. в точке C вещество из двухфазного состояния не может превратиться в однофазное. Аналогично обстоит дело с циклом $GACG$. Прямой цикл $GACG$ термодинамически возможен, обратный — невозможен.

2. Чему равна теплоемкость C_P вещества в двухфазном состоянии, изображаемом точкой под кривой $ALKG$ (см. рис. 100)?

Ответ. $C_P = \infty$. Достаточно заметить, что в указанной области изобары совпадают с изотермами.

§ 102. Свойства вещества в критическом состоянии. Определение критических параметров

1. Понятие критической температуры и критического состояния, как уже указывалось выше, было введено Эндрюсом на основе исследования экспериментальных изотерм углекислоты (CO_2). Предшественниками Эндрюса были Каньяр де ля Тур (1776–1859) и Д. И. Менделеев (1834–1907). Каньяр де ля Тур в 1822 г. заметил, что кварцевый шарик, помещенный в запаянную с обоих концов толстую металлическую трубу, заполненную спиртом, перекатывался в ней, почти не встречая сопротивления, когда труба была нагрета выше определенной температуры. С целью сделать явление видимым Каньяр де ля Тур повторил опыт, заменив металлическую трубу запаянными толстостенными стеклянными трубками, заполненными различными жидкостями. Оказалось, что указанное явление наступает при температуре исчезновения видимой границы раздела между паром и жидкостью. На основе таких опытов Каньяр де ля Тур пришел к заключению, что для каждой жидкости существует такая температура, выше которой вещество может существовать только в газообразном состоянии. К аналогичному заключению пришел и Д. И. Менделеев в 1861 г. Он заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т. е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования. Такую температуру Менделеев назвал *температурой*

абсолютного кипения. Выше этой температуры, согласно Менделееву, газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления.

2. Критическую точку K мы определим как точку перегиба критической изотермы, в которой касательная к изотерме горизонтальна (см. § 100, п. 1). Ее можно определить также как точку, в которую в пределе переходят горизонтальные участки изотерм при повышении температуры до критической (см. рис. 100). На этом основан способ определения критических параметров P_k, V_k, T_k, принадлежащий Эндрюсу. Строится система изотерм при различных температурах. Предельная изотерма, у которой горизонтальный участок LG переходит в точку, будет критической изотермой, а указанная точка — критической точкой. Недостаток способа Эндрюса заключается в его громоздкости.

Рис. 101

3. Значительно более простым является метод исчезновения мениска, по существу принадлежащий Каньяру де ля Туру. Берется стеклянная или кварцевая ампула, частично заполненная жидкостью. Воздух из ампулы удаляется кипячением, а затем ампула запаивается. После этого ампула будет заполнена физически неоднородным веществом, состоящим из жидкости и ее насыщенного пара, отделенными друг от друга резкой видимой границей, называемой мениском (рис. 101). Для демонстрации подходящими веществами могут служить жидкая углекислота ($t_k = 31\,°C$, $P_k = 72{,}9$ атм) или эфир ($t_k = 194\,°C$, $P_k = 35$ атм). Заполненная ампула помещается в печь и нагревается. Для равномерности нагрева воздух в печи интенсивно перемешивается. Тепловым расширением стенок ампулы можно пренебречь, так что процесс нагревания происходит практически при постоянном объеме. Допустим, что количество вещества подобрано так, что точка *1*, изображающая начальное состояние его, лежит на вертикальной прямой *1*K, проходящей через критическую точку K (рис. 102). По мере нагревания изображающая точка перемещается вверх, оставаясь на прямой *1*K. Пока температура ниже критической, мениск виден отчетливо. При нагревании мениск остается практически на одной и той же высоте. При приближении к критической температуре кривизна мениска непрерывно уменьшается из-за уменьшения поверхностного натяжения на границе между жидкостью и ее насыщенным паром. Мениск становится плоским и, наконец, совсем исчезает, когда температура достигнет критического значения T_k. Начиная с этого момента,

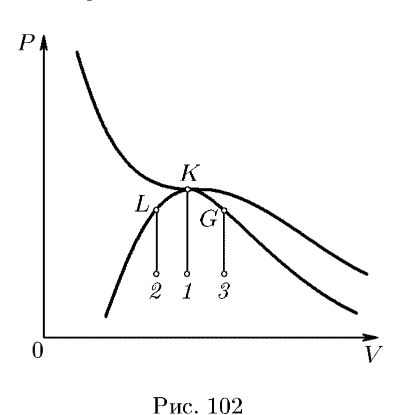


Рис. 102

вещество становится физически однородным и продолжает оставаться таковым при дальнейшем нагревании. При обратном охлаждении вещество продолжает оставаться физически однородным, пока его температура выше критической. При прохождении через критическую точку K снова происходит разделение вещества на две фазы. Образуются мелкие капельки тумана, вещество становится мутным. Капельки быстро оседают, и снова появляется мениск, разделяющий жидкость и пар.

4. Допустим теперь, что жидкости в ампулу налито больше, «чем нужно». Тогда точка, изображающая состояние вещества, будет при нагревании перемещаться из начального положения *2* вдоль вертикальной прямой *2*L (рис. 102). В положении L, когда температура еще ниже критической, все вещество превратится в жидкость. Поэтому казалось бы, что никакого исчезновения мениска при нагревании происходить не должно. Мениск будет просто монотонно перемещаться вверх ампулы. Когда он достигнет верхнего конца ампулы, последняя окажется целиком заполненной однородной жидкостью. Аналогичное явление должно было бы происходить и в том случае, когда жидкости налито меньше, «чем нужно». Из исходного положения *3* изображающая точка при нагревании должна перемещаться вверх вдоль вертикальной прямой *3*G. В точке G, т. е. еще до достижения критической температуры, все вещество перейдет в газообразное состояние. Опять, казалось бы, никакого исчезновения мениска на границе между жидкостью и паром наблюдаться не должно. Мениск просто должен был бы перемещаться вниз и исчезать на дне ампулы, когда температура еще не достигла критической.

Таким образом, казалось бы, что для наблюдения исчезновения мениска в ампулу должно быть налито строго определенное количество жидкости. Если бы это было так, то метод исчезновения мениска практически нельзя было бы осуществить. В действительности дело обстоит совсем не так. Для исчезновения мениска вовсе не обязательно наполнять ампулу строго определенным количеством жидкости. Исчезновение мениска наблюдается при любом количестве жидкости в ампуле, если только оно не очень сильно отклоняется от того количества, «которое требуется». Дело в том, что согласно первому уравнению (100.3) сжимаемость вещества в критической точке бесконечно велика:

$$\gamma \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty. \tag{102.1}$$

Поэтому в критической точке и в ее окрестности вещество внизу ампулы должно заметно уплотняться под действием собственного веса, а вверху становиться менее плотным. На такой «гравитационный эффект» обратил внимание бельгийский физик Гуи еще в 1892 г. Однако экспериментальное обнаружение эффекта сделано сравнительно недавно. Для того чтобы получить представление о величине эффекта, мы приводим в табл. 11 распределение по высоте плотности гептана

(C_7H_{16}), измеренное А. З. Голиком и Е. Т. Шиманской в Киевском университете (см. также задачу к этому параграфу). В таблице t_m означает температуру исчезновения мениска, которая принимается равной

Таблица 11

Расстояние от дна ампулы, см	0,2	3,8	4,6	5,8	6,8
Плотность при $t = t_m$, г/см^3	0,273	0,235	0,205	0,195	0,185
Плотность при $t - t_m = 1\,°$C, г/см^3	0,252	0,240	0,230	0,215	0,200

критической. Критическая плотность для гептана равна 0,2355 г/см^3, критическая температура 266,8 °C, критическое давление 26,8 атм. Из таблицы видно, что при изменении высоты всего на 6,6 см плотность гептана при критической температуре изменяется на 37 %, а при температуре градусом выше — на 22 %, если критическую плотность принять за 100 %. Для сравнения вычислим по барометрической формуле относительное изменение плотности воздуха с той же высотой $h = 6{,}6$ см при температуре $T = 273$ K. Оно равно

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\mu g h}{RT} = 0{,}82 \cdot 10^{-5} = 0{,}82 \cdot 10^{-3}\,\%,$$

т. е. примерно в пядьдесят тысяч раз меньше, чем для гептана в окрестности критической точки. При интерпретации многих опытных данных гравитационный эффект не принимался во внимание, что иногда приводило к ошибочным выводам. Теперь становится ясным, что в описанных выше опытах вовсе не обязательно наполнять ампулу строго определенным количеством жидкости. Благодаря сильному изменению плотности вещества с высотой при критической температуре в ампуле может находиться в критическом состоянии (т. е. иметь еще и критическую плотность) только бесконечно тонкий слой вещества. В этом слое и происходит исчезновение мениска. Таким образом, получается совсем не жесткое требование, которое следует предъявлять к количеству налитой жидкости. Для применимости метода исчезновения мениска требуется только, чтобы упомянутый выше бесконечно тонкий слой вещества не выходил за пределы ампулы.

5. Метод исчезновения мениска удобен для точных измерений критической температуры. Определив критическую температуру, можно затем сравнительно просто измерить критическое давление. Для этого можно, например, подвергать вещество изотермическому сжатию и наблюдать, когда на критической изотерме появится точка перегиба. Наибольшие трудности представляет измерение критической плотности, поскольку в критической точке сжимаемость вещества бесконечна. Критическую плотность можно измерить на той же установке, какая применяется в методе исчезновения мениска. Для этого надо взять много ампул и налить в них жидкости либо «слишком много», либо «слишком мало», чтобы при нагревании мениск достигал вершины или дна ампулы. В моменты, когда это происходит, ампула

будет целиком заполнена либо только жидкостью, либо только насыщенным паром. Разделив в эти моменты массу вещества на объем ампулы, найдем плотность жидкости $\rho_ж$ и насыщенного пара $\rho_п$ при соответствующей температуре. Построим теперь кривые зависимости плотности от температуры для насыщенного пара (нижняя кривая на рис. 103) и жидкости, находящейся с ним в равновесии (верхняя кривая на рис. 103). Кроме того, построим кривую AK для средней арифметической плотности жидкости и пара, т. е. для величины $(1/2)(\rho_ж + \rho_п)$. Опыт показывает, что на самом деле она с большой точностью является прямой. Точка пересечения этой прямой с вертикальной изотермой $T = T_k$ и будет критической точкой.

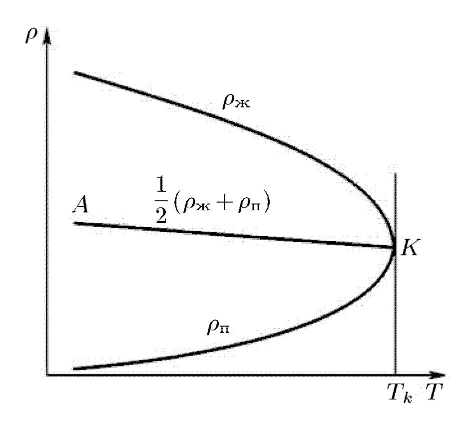


Рис. 103

6. А. И. Надеждин (1858–1886), один из учеников профессора М. А. Авенариуса (1835–1895), применял для определения критической температуры несколько иной метод. Он изобрел прибор, названный им *дифференциальным денсиметром*. Устройство прибора понятно

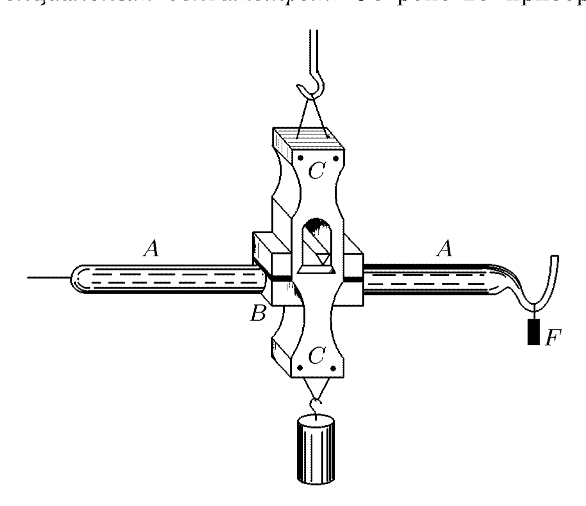


Рис. 104

из рис. 104. Пустая трубка AA устанавливалась в горизонтальном положении с помощью грузика F. Если трубку частично заполнить жидкостью, то жидкость собирается в одном из ее концов, и равновесие

нарушается. Однако при нагревании до критической температуры, когда плотности жидкости и пара выравниваются, равновесие восстанавливается вновь. Этот остроумный метод обладает тем достоинством, что он применим и для непрозрачных веществ (бром, йод), когда мениск невидим, а также в тех случаях, когда вещество разъедает стекло (вода при высоких температурах). Однако он менее точен, чем метод исчезновения мениска, и из-за гравитационного эффекта всегда дает завышенное значение критической температуры.

7. Отметим в заключение еще некоторые свойства вещества в критической точке и ее окрестности. Из формулы (35.3), т. е.

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{102.2}$$

следует, что разность теплоемкостей $C_P - C_V$ в критической точке обращается в бесконечность. Действительно, изотермическая сжимаемость в этой точке бесконечно велика, а производная $(\partial P/\partial T)_V$ никаких особенностей не имеет. Поэтому должна обращаться в бесконечность и теплоемкость C_P, так как для устойчивости вещества необходимо, чтобы C_V была больше нуля. Такой результат представляется совершенно естественным, если принять во внимание, что в двухфазном состоянии вещества теплоемкость C_P бесконечно велика (см. задачу 2 к предыдущему параграфу). Она остается таковой и в пределе, когда двухфазное состояние переходит в критическое. Что касается теплоемкости C_V, то теоретические соображения, на которых мы останавливаться не можем, тоже приводят к заключению, что в критической точке $C_V = \infty$. Этот вывод, по-видимому, подтверждается опытом.

Более интересной особенностью вещества в критическом состоянии является *медленность установления равновесного состояния*. Например, для гептана равновесное распределение плотности вещества в поле тяжести при сохранении температуры строго постоянной устанавливается в течение не менее суток. Если после установления равновесия температура изменится хотя бы на сотые доли градуса, то также требуется время не менее суток, чтобы установилось новое равновесное состояние. С этим связано явление *гистерезиса плотности*. Оно состоит в следующем. Если плотность вещества в ампуле измерять в одной и той же точке, постепенно повышая температуру, а затем постепенно понижая ее, то при одной и той же температуре получатся разные значения плотности в зависимости от того, как достигнута эта температура — при нагревании или при охлаждении. Гистерезис плотности (для гептана) исчезает при температуре на 10–15 °C выше критической.

ЗАДАЧА

Найти распределение плотности в поле тяжести физически однородного вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, в окрестности критической точки.

Решение. В критической точке $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$. Поэтому первый член разложения Тейлора в окрестности этой точки имеет вид

$$P - P_k = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{\text{кр}}(V - V_k)^3 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{кр}}(T - T_k).$$

Вычислив производные из уравнения Ван-дер-Ваальса и воспользовавшись формулами (100.2), получим

$$P - P_k = -\frac{9}{16}\,\frac{RT_k}{V_k^4}\,(V - V_k)^3 + \frac{3}{2}\,\frac{R}{V_k}(T - T_k).$$

Вместо V введем плотность $\rho = \mu/V$, где μ — молярная масса. Использовав еще уравнение гидростатики $P - P_k = -\rho_k g h$, получим в рассматриваемом приближении

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3}\sqrt[3]{6\,\frac{\mu g h + (3/2)R(T - T_k)}{RT_k}}. \tag{102.3}$$

Высота h отсчитывается от того уровня, где плотность вещества равна критической, причем положительным считается направление вверх. В частности, при $T = T_k$

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3}\sqrt[3]{6\,\frac{\mu g h}{RT_k}}. \tag{102.4}$$

Вдали от критической точки газ можно считать идеальным. В этом случае для относительного изменения плотности с высотой мы имели бы

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = -\frac{\mu g h}{RT}. \tag{102.5}$$

При одинаковых температурах и молярных массах эта величина меньше предыдущей в $\alpha = \dfrac{2\sqrt{6}}{3}\left(\dfrac{RT}{\mu g h}\right)^{2/3}$ раз. Для воздуха ($\mu = 28{,}8$ г/моль, $T_k = 132{,}5$ К) при высоте $h = 1$ см коэффициент $\alpha \approx 8700$, $(\rho - \rho_k)\rho_k \approx -1/100$.

§ 103. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

1. Если известно уравнение состояния физически однородного вещества, то с помощью общих методов термодинамически можно найти внутреннюю энергию его как функцию объема V при постоянной температуре. Для этого надо воспользоваться уравнением (34.2). Применим этот метод к газу Ван-дер-Ваальса, предполагая, что газ взят в количестве одного моля. Перепишем еще раз уравнение (34.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{103.1}$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V - b} = P + \frac{a}{V^2}.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \tag{103.2}$$

Интегрирование вдоль изотермы дает

$$U = -\frac{a}{V} + f(T), \tag{103.3}$$

где $f(T)$ — «постоянная интегрирования», которая может зависеть от температуры T. Ее можно выразить через теплоемкость газа C_V. Согласно (18.3)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{df}{dT}. \tag{103.4}$$

Отсюда следует, что теплоемкость C_V газа Ван-дер-Ваальса может зависеть только от температуры T. Поэтому из последнего соотношения получаем

$$f(T) = \int C_V(T)\,dT,$$

и, следовательно,

$$U = \int C_V(T)\,dT - \frac{a}{V}. \tag{103.5}$$

Если можно пренебречь зависимостью теплоемкости от температуры, то эта формула переходит в более простую:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \tag{103.6}$$

При выводе предполагалось, что вещество является физически однородным. Поэтому полученные результаты справедливы только для однофазных состояний вещества. Для двухфазных состояний они несправедливы. В частности, если изотерма, вдоль которой производилось интегрирование при получении формулы (103.3), пересекает двухфазную область, то интегрирование надо производить не по реальной, а по теоретической изотерме, содержащей поднимающийся участок, соответствующий абсолютно неустойчивым состояниям вещества.

2. Формулу (103.5) можно получить также из простых молекулярно-кинетических соображений. Внутренняя энергия газа складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул и потенциальной энергии их взаимодействия. Ввиду теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы кинетическая энергия теплового движения однозначно определяется температурой газа и не зависит от его объема. Если температура поддерживается постоянной, то остается постоянной и кинетическая энергия. Если пользоваться моделью идеально твердых шаров, то силам отталкивания (развивающимся при столкновениях шаров) не будет соответствовать, никакая потенциальная энергия. Вся потенциальная энергия обусловлена только силами притяжения между молекулами. Ее можно вычислить макроскопически, так как силы притяжения между молекулами сводятся к молекулярному давлению $P_i = a/V^2$, с которым поверхностный слой газа давит на остальную массу газа. Работа, которую надо затратить против этого внутреннего давления, и дает

приращение потенциальной энергии при изотермическом расширении газа. При расширении от объема V_1 до объема V это приращение равно

$$\int_{V_1}^{V} P_i\,dV = \int_{V_1}^{V} \frac{a}{V^2}\,dV = -\frac{a}{V} + \frac{a}{V_1} = -\frac{a}{V} + \text{const}.$$

Прибавив его к кинетической энергии теплового движения $f(T)$, мы снова придем к формуле (103.3).

ЗАДАЧА

Найти выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. $dS = (\partial S/\partial V)_T\,dV + (\partial S/\partial T)_V\,dT$. Используя формулу (45.17) и определение теплоемкости, получим

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T}\,dT.$$

Далее, пользуемся уравнением Ван-дер-Ваальса и интегрируем. Для энтропии одного моля газа получаем

$$S = R\ln(V - b) + \int \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \text{const}. \tag{103.7}$$

Для газа с переменным числом частиц

$$S = \nu\left[R\ln\frac{V - \nu b}{\nu} + \int \frac{C_V(T)}{T}\,dT + \text{const}\right], \tag{103.8}$$

где ν — число молей в газе, а аддитивная постоянная в квадратных скобках от числа частиц не зависит. Если теплоемкость C_V не зависит от температуры, то

$$S = \nu\left[R\ln\frac{V - \nu b}{\nu} + C_V\ln T + \text{const}\right]. \tag{103.9}$$

§ 104. Эффект Джоуля–Томсона для газа Ван-дер-Ваальса

1. В § 46 была изложена термодинамическая теория эффекта Джоуля–Томсона. Для получения из нее конкретных результатов надо знать уравнение состояния газа. Примем, что таковым является уравнение Ван-дер-Ваальса. Начнем с дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. В § 46 было показано, что если по разные стороны пробки в опыте Джоуля–Томсона поддерживается малая разность давлений $P_2 - P_1 = \Delta P$, то соответствующая ей разность температур, возникающая при стационарном течении газа, определяется формулой

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P}. \tag{104.1}$$

Так как газ течет от большего давления к меньшему, то $P_2 - P_1$ есть величина отрицательная. Если при протекании через пробку температура газа понижается ($\Delta T/\Delta P > 0$), то эффект Джоуля–Томсона называется *положительным*. В противоположном случае,

когда температура повышается ($\Delta T/\Delta P < 0$), эффект называется *отрицательным*.

Вычислять производную $(\partial V/\partial T)_P$ из уравнения Ван-дер-Ваальса неудобно, поскольку оно является уравнением третьей степени относительно V. Удобнее воспользоваться тождеством

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

и преобразовать формулу (104.1) к виду

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{T(\partial P/\partial T)_V + V(\partial P/\partial V)_T}{C_P(\partial P/\partial V)_T}. \tag{104.2}$$

Вычисляя производные $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial P/\partial V)_T$ из уравнения Ван-дер-Ваальса и подставляя их значения в эту формулу, получим

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{bRT/(V-b)^2 - 2a/V^2}{C_P(\partial P/\partial V)_T}. \tag{104.3}$$

2. Рассмотрим простейший случай разреженного газа. В этом случае члены, содержащие a и b, являются малыми поправками. Можно ограничиться линейным приближением, отбросив все члены с высшими степенями a и b. В этом приближении следует $V - b$ заменить на V, а производную $(\partial P/\partial V)_T$ вычислить из уравнения Клапейрона. Тогда

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{2a/RT - b}{C_P}. \tag{104.4}$$

Если $2a/RT - b > 0$, то $\Delta T/\Delta P > 0$, и газ охлаждается. Если, напротив, $2a/RT - b < 0$, то $\Delta T/\Delta P < 0$, и газ нагревается. В частности, при $b = 0$, $a \neq 0$ газ всегда охлаждается; при $a = 0$, $b \neq 0$ — всегда нагревается. Первый результат понятен, так как при расширении кинетическая энергия теплового движения газа расходуется на работу против сил молекулярного притяжения. Второй результат не столь очевиден, так как здесь при расширении молекулярные силы не производят никакой работы. Однако результат процесса Джоуля–Томсона зависит не только от изменения внутренней энергии газа, но и от внешней работы, которую он совершит при расширении. Процесс Джоуля–Томсона есть процесс, происходящий при постоянной энтальпии. Если $a = 0$, то уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в $P(V - b) = RT$. Поэтому энтальпия газа [1]

$$I = U + PV = (C_V + R)T + Pb = C_P T + Pb.$$

Условие постоянства энтальпии дает $C_P \Delta T + b\Delta P = 0$, т. е.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{b}{C_P} < 0,$$

[1] С помощью формулы (35.2) легко убедиться, что соотношение Р. Майера $C_P = C_V + R$ в рассматриваемом случае справедливо.

что находится в согласии с формулой (104.4).

При $T = 2a/Rb$ изменение температуры равно нулю. Температура

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_k = 2T_B \tag{104.5}$$

называется *температурой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.* Ниже этой температуры в опыте Джоуля–Томсона газ охлаждается, выше — нагревается. Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной температуры. Такие газы в опыте Джоуля–Томсона охлаждаются. Для водорода и гелия температура инверсии лежит значительно ниже комнатной температуры. Для них эффект Джоуля–Томсона отрицателен, т. е. эти газы нагреваются.

3. Перейдем теперь к случаю плотных газов. Применяя к ним уравнение Ван-дер-Ваальса, мы получим результаты, верные лишь качественно. Но излагаемые методы применимы не только к уравнению Ван-дер-Ваальса, но и к любому уравнению состояния. Положив в основу расчета какое-либо более точное эмпирическое уравнение состояния, можно получить и более точные результаты.

Так как величина C_P положительна, а производная $(\partial P/\partial V)_T$ отрицательна, то знак эффекта Джоуля–Томсона будет определяться знаком числителя в формуле (104.3). Эффект отрицателен, т. е. имеет место нагревание, если

$$\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} > 0,$$

или

$$T > \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2. \tag{104.6}$$

Положительный эффект, т. е. охлаждение, получится в случае

$$T < \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2. \tag{104.7}$$

При температуре

$$T = \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2 \tag{104.8}$$

поправки Ван-дер-Ваальса a и b взаимно компенсируют друг друга, и дифференциальный эффект Джоуля–Томсона становится нулевым. Уравнение (104.8) изображает на плоскости VT кривую, называемую *кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.* В приведенных параметрах τ и φ оно имеет вид

$$\tau = \frac{27}{4}\left(\frac{\varphi - 1/3}{\varphi}\right)^2. \tag{104.9}$$

Соответствующая кривая инверсии изображена на рис. 105 сплошной линией. В области, ограниченной этой кривой и осью абсцисс, дифференциальный эффект Джоуля–Томсона положителен ($\Delta T < 0$). В

области над кривой инверсии эффект отрицателен ($\Delta T > 0$). Область $\varphi < 1/3$ не имеет физического смысла, так как для газа Ван-дер-Ваальса объем V не может быть меньше b, а следовательно, $\varphi > 1/3$.

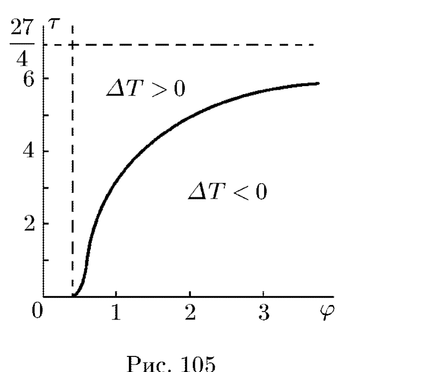


Рис. 105

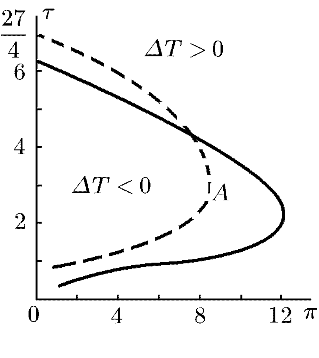


Рис. 106

Для практических применений уравнение кривой инверсии (104.9) удобнее записать в координатах τ, π. С этой целью воспользуемся приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса (100.7). Исключая из него и из уравнения (104.9) объем φ, после несложных вычислений получим следующее уравнение кривой инверсии:

$$\pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27. \qquad (104.10)$$

Решая это уравнение, найдем

$$\tau = 3\left(1 \pm \frac{1}{6}\sqrt{9-\pi}\right)^2. \qquad (104.11)$$

График этой двузначной функции приведен на рис. 106 (штриховая линия). Он показывает, что при каждом давлении, пока оно не превосходит определенного предела ($\pi < 9$), существуют две точки инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. Эффект Джоуля–Томсона положителен ($\Delta T < 0$) ниже верхней и выше нижней точек инверсии. Положение точек инверсии зависит от давления. По мере повышения давления нижняя точка инверсии поднимается, а верхняя опускается, пока они не сольются в точке A (рис. 106). Эти предсказания теории Ван-дер-Ваальса качественно согласуются с опытом, хотя и существуют значительные расхождения. В качестве примера, наряду с ван-дер-ваальсовой кривой инверсии, мы приводим экспериментальную кривую инверсии для водорода. Она изображена на рис. 106 сплошной линией. (Для водорода $T_k = 33{,}3$ К, $P_k = 12{,}8$ атм.)

4. Перейдем теперь к рассмотрению интегрального эффекта Джоуля–Томсона. В § 46 уже говорилось, что интегральный эффект Джоуля–Томсона получают, заставляя газ перетекать через вентиль, по разные стороны которого поддерживается большая разность давле-

ний. Изменение температуры газа $T_2 - T_1$ при интегральном эффекте определяется формулой (46.2), т. е.

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P}\, dP. \qquad (104.12)$$

В зависимости от знака подынтегрального выражения изменение температуры $T_2 - T_1$ может быть как положительным, так и отрицательным. В частности, если во всем диапазоне давлений дифференциальный эффект Джоуля–Томсона положителен, то таким же будет и интегральный эффект, т. е. в результате дросселирования газ должен охлаждаться. При комнатных температурах это имеет место для большинства газов, в частности для воздуха и углекислоты. Если взять баллон с газообразной углекислотой под давлением 100–200 атм и заставить ее вытекать в атмосферу через вентиль, то получится настолько значительное охлаждение, что углекислота перейдет в твердое состояние. Совсем иначе ведет себя водород. Для него при комнатных температурах дифференциальный, а следовательно, и интегральный эффект Джоуля–Томсона отрицателен; при дросселировании водород нагревается. Такое нагревание иногда приводило к катастрофам, в которых сильно сжатый водород самопроизвольно воспламенялся при истечении из поврежденных труб. При внезапном расширении водород может охлаждаться лишь тогда, когда его температура ниже $-80\,^\circ$C. При более высоких температурах водород всегда нагревается.

В связи с использованием интегрального эффекта Джоуля–Томсона для получения низких температур представляет интерес следующий вопрос. Пусть газ при начальной температуре T_1 расширяется в процессе Джоуля–Томсона до некоторого постоянного давления P_2 (например, атмосферного). Какое следует взять начальное давление P_1, чтобы получилось максимальное охлаждение? Разность температур $T_2 - T_1$ определяется формулой (104.12). При фиксированной температуре T_1 она зависит только от начального давления P_1 (поскольку конечное давление P_2 также фиксировано). Из формулы (104.12) получаем

$$\frac{d}{dP_1}(T_2 - T_1) = \frac{dT_2}{dP_1} = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I \bigg|_{P=P_1,\, T=T_1}.$$

Приравнивая эту производную нулю, находим условие максимума:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = 0 \quad \text{при} \quad P = P_1, \quad T = T_1. \qquad (104.13)$$

Но уравнение $(\partial T/\partial P)_I = 0$ есть уравнение кривой инверсии дифференциального эффекта. Таким образом, чтобы получить максимальное охлаждение, необходимо взять начальную точку T_1, P_1 на кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.

В одном, и притом наиболее важном, случае интегрирование в формуле (104.12) просто доводится до конца. Это случай, когда газ в исходном состоянии находится под высоким давлением, а после дросселирования его давление падает настолько низко, что в конечном состоянии он может рассматриваться как идеальный. Расчет проще выполнить не по формуле (104.12), а непосредственно с помощью равенства энтальпий газа в начальном и

конечном состояниях. Используя выражение (103.5), равенство энтальпий для газа Ван-дер-Ваальса можно записать в виде

$$\int_{T_0}^{T_1} C_V(T)\,dT - \frac{a}{V_1} + P_1V_1 = \int_{T_0}^{T_2} C_V(T) - \frac{a}{V_2} + P_2V_2.$$

Оба интеграла, входящие сюда, мы объединим в один. В правой части можно пренебречь членом a/V_2 и воспользоваться уравнением Клапейрона $P_2V_2 = RT_2$. В этом приближении

$$\int_{T_2}^{T_1} C_V(T)\,dT - \frac{a}{V_1} + P_1V_1 = RT_2.$$

Давление P_1 находим из уравнения Ван-дер-Ваальса. В результате получаем

$$\overline{C}_V(T_1 - T_2) - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1V_1}{V_1 - b} = RT_2,$$

где $\overline{C}_V$ — средняя теплоемкость газа при постоянном объеме в температурном интервале от T_1 до T_2. Из последней формулы находим

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{R + \overline{C}_V}\left(\frac{RbT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}\right). \tag{104.14}$$

Так как знаменатель — величина существенно положительная, то знак эффекта определяется только знаком числителя. Эффект положителен (охлаждение) при $T_1 < \dfrac{2b}{Rb}\dfrac{V_1 - b}{V_1}$ и отрицателен (нагревание) при $T_1 > \dfrac{2a}{Rb}\dfrac{V_1 - b}{V_1}$. В дальнейшем в целях упрощения написания формул начальные параметры будем обозначать просто T, V, P, опуская индекс 1. При температуре

$$T = \frac{2a}{Rb}\frac{V - b}{V} \tag{104.15}$$

эффект исчезает. Эта температура называется *температурой инверсии интегрального эффекта Джоуля–Томсона.* Она всегда выше соответствующей температуры для дифференциального эффекта. Уравнение (104.15) определяет на плоскости кривую, называемую *кривой инверсии интегрального эффекта Джоуля–Томсона.* Записанное в приведенных параметрах, уравнение (104.15) имеет вид

$$\tau = \frac{27}{4}\frac{\varphi - 1/3}{\varphi}. \tag{104.16}$$

Кривая, изображаемая уравнением (104.16), приведена на рис. 107 (сплошная линия). Если исходная точка с приведенным объемом φ и приведенной температурой τ, изображающая начальное состояние газа, лежит между кривой инверсии (104.16) и осью абсцисс, то при дросселировании газ будет охлаждаться. Если же она лежит над кривой инверсии интегрального эффекта, то газ будет нагреваться. На рис. 107 штрихом изображена также кривая инверсии дифференциального эффекта. Она всегда лежит под кривой инверсии интегрального эффекта. Это и понятно. Действительно, выше было отмечено, что если во всем интервале изменения давления дифференциальный эффект положителен (отрицателен), то тем более будет положителен (отрицателен) интегральный эффект. Обратное

несправедливо, так как для положительности интегрального эффекта не обязательно, чтобы подынтегральное выражение в формуле (104.12) было всюду положительно. На отдельных участках оно может быть отрицатель-

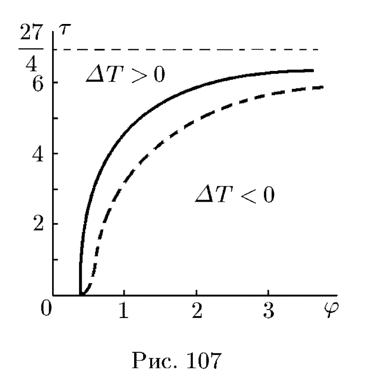


Рис. 107

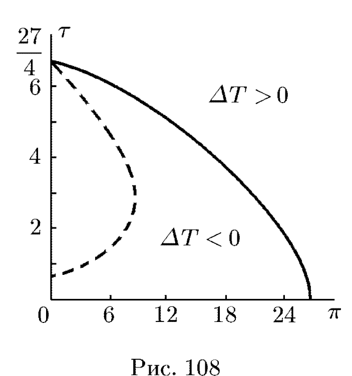


Рис. 108

ным, и тем не менее интегральный эффект Джоуля–Томсона может остаться положительным. Таким образом, область плоскости VT, в которой дифференциальный эффект положителен, всегда лежит внутри области, в которой положителен интегральный эффект.

Уравнение (104.16), записанное в переменных π и τ, имеет вид

$$\tau = \frac{3}{4}\sqrt{81 - 3\pi}. \tag{104.17}$$

Кривая, изображенная этим уравнением, представлена на рис. 108 сплошной линией. Соответствующая кривая инверсии для дифференциального эффекта изображена штриховой линией. В отличие от дифференциального эффекта интегральный эффект Джоуля–Томсона имеет для каждого давления ($\pi < 27$) лишь одну точку инверсии.

ЗАДАЧА

Найти кривую инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

Ответ. $T = \dfrac{2a}{Rb}\left(1 - \dfrac{b}{V}\right)$. В приведенных параметрах $\tau = 8\left(1 - \dfrac{1}{2\varphi}\right)$ или $\pi = (8 - \tau)e^{5/2 - 4/\tau}$.

§ 105. Методы получения низких температур и сжижения газов

1. В технике применяются три основных метода для получения низких температур: 1) *испарение жидкостей*, 2) *использование эффекта Джоуля–Томсона*, 3) *обратимое адиабатическое расширение газа с совершением внешней работы*. Применяются также различные *охлаждающие смеси*. Так, путем смешения поваренной соли со снегом можно получить температуру ниже минус 20 °C, а смешением хлороформа или эфира с твердой углекислотой — минус 77 °C. По принципу испарения жидкостей работают домашние холодильники. Методы 2) и

3) основаны на газовых законах. Термодинамическая теория метода 2) содержится в формуле (104.12). Идея метода 3) по существу заключена в уравнении адиабаты Пуассона в форме (21.4). Однако это уравнение справедливо только для идеальных газов. При низких температурах, в особенности вблизи температуры сжижения газа, оно несправедливо. Поэтому необходимо подробнее остановится на теории метода 3), не вводя предположения об идеальности газа.

При обратном адиабатическом расширении остается постоянной энтропия газа S. Рассматривая ее как функцию температуры и давления, можно написать для элементарного обратимого процесса расширения:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Очевидно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_T = \frac{C_P}{T}.$$

Кроме того, согласно формуле (45.18),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Поэтому

$$\frac{C_P}{T}\Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T(\partial V/\partial T)_P}{C_P}. \qquad (105.1)$$

Если температурный коэффициент объемного расширения положителен (как у газов), то при адиабатическом расширении получается охлаждение. Соответствующий интегральный эффект описывается формулой

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \qquad (105.2)$$

Сравнивая ее с формулой (104.12), видим, что при прочих равных условиях охлаждение при обратимом адиабатическом расширении будет больше, чем при дросселировании. Охлаждение будет происходить не только в случае реальных, но и в случае идеальных газов. Это объясняется тем, что работа производится за счет убыли внутренней энергии газа, а последняя для идеальных газов является монотонно возрастающей функцией одной только температуры. С молекулярно-кинетической точки зрения явление было подробно рассмотрено в § 67. Охлаждение связано с тем, что молекулы газа вынуждают отражаться от движущегося поршня. Давление газа может быть недостаточным, чтобы преодолеть вредные сопротивления и привести поршень в движение. Тогда его можно привести в движение мотором. Все равно

охлаждение будет происходить. Используя мотор, мы вынуждаем молекулы газа отражаться от движущейся стенки и совершать работу. Эффект Джоуля–Томсона в идеальных газах не имеет места (см. § 46), а потому с идеальными газами с его помощью нельзя получить никакого охлаждения.

2. На рисунках 109 и 110 изображены принципиальные схемы холодильных циклов, работающих по принципу адиабатического расширения и дросселирования. Цикл с применением дросселирования газа (рис. 110) был независимо друг от друга предложен в 1895 г.

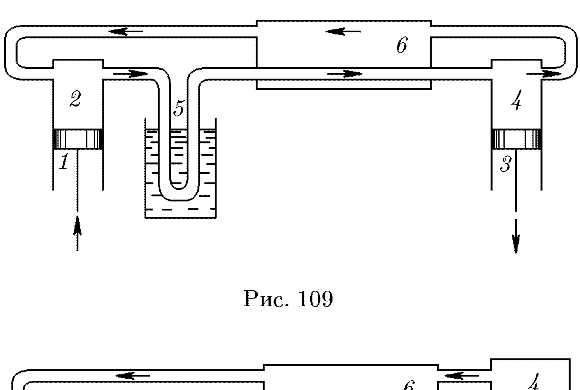


Рис. 109

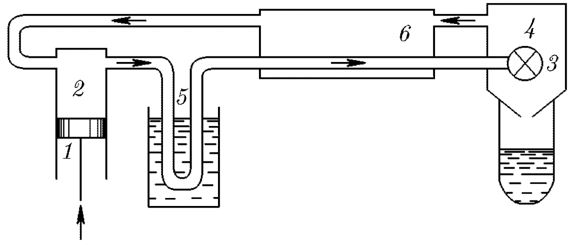


Рис. 110

Хемпсоном (1840–1900) в Англии и Линде (1842–1934) в Германии. Цикл с адиабатическим расширением газа (рис. 109) был фактически запатентован Сименсом (1816–1892) еще в 1857 г. Однако только французскому инженеру Клоду удалось в 1902 г. с помощью такого цикла получить жидкий воздух. Поэтому метод получения низких температур и сжижения газов с использованием этого цикла получил название *метода Клода*.

Мы совершенно не будем касаться конструктивных деталей реальных холодильных установок. Ограничимся только схематическим рассмотрением принципов их действия. Поршень компрессора *1* сжимает газ в цилиндре *2*. При этом газ нагревается. Сжатый и нагретый газ, покидая цилиндр *2*, охлаждается водой *5*. Далее в установках типа Клода газ поступает в цилиндр *детандера 4*, т. е. поршневой машины, в которой осуществляется адиабатическое расширение газа —

газ производит работу над поршнем *3*. В установках типа Хемпсона–Линде вместо детандера применяется *вентиль 3*, через который производится дросселирование газа. В обоих случаях газ охлаждается. Охлажденный газ, прежде чем вернуться в цилиндр *2*, проходит через вспомогательное устройство *6*, называемое *теплообменником*. Обычно теплообменник представляет собой двойную трубу: наружную и вставленную в нее внутреннюю. Трубы свернуты в винтовую спираль (змеевик). По внутренней трубе поступает газ в детандор, или в вентиль, по наружной возвращается газ, охлажденный в детандоре или после дросселирования через вентиль. Охлажденный поток газа в наружной трубе дополнительно охлаждает новую порцию газа, текущего ему навстречу по внутренней трубе к детандору или вентилю. Это охлаждение и является назначением теплообменника. Таким образом, после каждого хода поршня в детандор или к вентилю будет поступать все более холодный газ. Наконец, наступает такой момент, когда поступающий газ охлаждается настолько сильно, что после очередного адиабатического расширения или дросселирования он начинает сжижаться.

3. По сравнению с методом адиабатического охлаждения метод, основанный на эффекте Джоуля–Томсона, обладает большей простотой. В нем не возникает проблемы смазки, поскольку используемая аппаратура не содержит никаких подвижных частей, работающих при низких температурах. Однако за эту простоту приходится расплачиваться дорогой ценой — огромной потерей эффективности охлаждения и необходимостью работать при высоких давлениях с использованием больших количеств газа. Охлаждение, которое можно получить адиабатическим расширением, обычно много больше того, что дает эффект Джоуля–Томсона. Но при этом встречаются существенные трудности, связанные со смазкой подвижных узлов: при низких температурах масло замерзает. Клод применял прокладки из сухой обезжиренной кожи. Роль смазки играл сам воздух, просачивающийся в небольшом количестве между уплотнением поршня и стенками цилиндра. П. Л. Капица (1894–1984) в 1934 г. предложил применять в поршневых детандорах поршень без уплотнительных колец из кожи. В построенном им детандоре между боковой поверхностью цилиндра и поршнем имелся зазор $\sim$ 0,035 мм (при диаметре поршня 30 мм), заполненный газом, который играл роль смазки. Чтобы избежать «заклинивания поршня», на нем были сделаны кольцевые канавки глубиной и шириной по 0,25 мм, расположенные на расстоянии $\sim$ 5 мм друг от друга, обеспечивающие выравнивание давления газа на боковую поверхность поршня. Свой детандор Капица успешно применил для сжижения гелия. Предварительное охлаждение газообразного гелия производилось жидким азотом. Другое решение, снимающее проблему смазки, состоит в замене поршневого детандора турбиной. Это было предложено еще Рэлеем (1842–1919) в 1898 г. Однако первые работающие *турбодетандеры*, по-видимому, были изготовлены только в начале 30-х годов в Германии. Впервые анализ работы турбодетандора был

произведен П. Л. Капицей. Он выявил преимущества турбодетандоров перед ранее применявшимися поршневыми детандорами. Современные мощные ожижители работают по принципу турбодетандора.

4. Циклы, описанные выше, предназначены для *непрерывного сжижения газов*. Однако значительно проще производить сжижение *периодически* методом *однократного адиабатического расширения сжатого газа*. Такой метод впервые был применен Кальете (1832–1913) в 1877 г. для сжижения воздуха, а затем Ольшевским (1846–1915) в 1887 г. для сжижения водорода. Сжатый газ подвергался сначала предельно возможному предварительному охлаждению, а затем адиабатически расширился. Попытки названных ученых ожижить указанные газы лишь частично увенчались успехом. Кальете не удалось получить жидкий воздух, а Ольшевскому — жидкий водород. Они наблюдали только кратковременное появление тумана, состоящего из мельчайших капелек этих жидкостей. Успешное применение метода однократного адиабатического расширения относится к 1932 г., когда Симону удалось получить таким путем жидкий гелий. С тех пор этот метод широко применяется для получения небольших количеств жидкого гелия. Он получил название *экспансионного метода*. В 1935 г. Симон, Кук и Пирсон получили тем же методом жидкий водород. Экспансионный метод пригоден только в том случае, когда теплоемкость сосуда меньше теплоемкости находящегося в нем газа. Это условие выполняется лишь при очень низких температурах, когда теплоемкость твердых тел сильно падает. Поэтому экспансионный метод применяется практически только для сжижения водорода и гелия. Этим же объясняется неудача опытов Кальете по сжижению кислорода.

5. Имея в распоряжении сжиженный газ, можно добиться дальнейшего понижения температуры, заставляя жидкость кипеть под пониженным давлением. Этим воспользовались польские ученые Вроблевский (1845–1888) и Ольшевский (1820–1883), впервые получившие жидкий кислород. Они использовали тот же прием для сжижения газов, которым пользовался Фарадей. Была взята толстенная изогнутая стеклянная трубка с запаянным концом. Запаянный конец трубки погружался в жидкий этилен, кипящий под пониженным давлением при температуре $-130\,^\circ$C (т. е. ниже критической температуры кислорода $-118{,}8\,^\circ$C). Другой конец трубки соединялся с баллоном, в котором содержался сильно сжатый кислород. При открывании соединительного крана на стенках трубки появлялись капельки жидкого кислорода, которые, скатываясь, собирались на дне трубки.

6. Жидкий водород был впервые получен Дьюаром (1842–1923) в 1898 г. в Лондонском Королевском институте. Им был использован эффект Джоуля–Томсона. Сжатый до высокого давления водород предварительно охлаждался ниже температуры инверсии в змеевике, погруженном в жидкий воздух, кипящий под пониженным давлением, а затем подвергался дросселированию. Понадобилось еще десять лет, прежде чем Камерлинг-Оннесу (1853–1926) и его сотрудникам в Лейденском университете удалось перевести в жидкое состояние гелий.

Спустя еще 15 лет жидкий гелий стали производить и в других местах. В настоящее время жидкий гелий получают в больших количествах не только в научных лабораториях, но и на заводах.

Температуры кипения обычного гелия (^{4}He) при нормальном давлении равна 4,2 K. Заставляя ^{4}He кипеть под пониженным давлением, можно достигнуть температуры 0,7–1 K. Для получения температур ниже 1 K употребляют ванны с жидким ^{3}He, который имеет более низкую температуру кипения (3,2 K). Откачивая ванну с жидким ^{3}He, удается понизить температуру до 0,3 K. Для получения еще более низких температур применяется метод *адиабатического размагничивания* парамагнитных солей и эффект охлаждения при растворении ^{3}He в сверхтекучем ^{4}He. О методе адиабатического размагничивания мы будем говорить в третьем томе нашего курса. Наинизшая температура, достигнутая таким методом, составляет 0,0014 K.

Глава IX
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

§ 106. Поверхностное натяжение и некоторые явления, с ним связанные

1. На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул. Если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия, то, как было выяснено в § 98 (см. рис. 96), эти силы в среднем уравновешиваются. Если же молекула находится в приграничном слое, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, то появляется результирующая сила, направленная внутрь жидкости. Поэтому для извлечения молекулы из внутренних частей жидкости на ее поверхность требуется затрата работы. *Работа, которую надо затратить, чтобы изотермически и квазистатически увеличить поверхность жидкости на единицу при сохранении ее объема неизменным, называется поверхностным натяжением жидкости.*

Изотермическая работа, как известно, равна убыли свободной энергии системы (см. § 45). Свободную энергию жидкости, на которую не действуют внешние силы, можно представить в виде

$$\Psi = \Psi_{\text{об}} + \Psi_{\text{пов}}, \tag{106.1}$$

где $\Psi_{\text{об}}$ — объемная составляющая свободной энергии, а $\Psi_{\text{пов}}$ — поверхностная. Первая составляющая пропорциональна объему, вторая — поверхности жидкости (при условии, что плотность жидкости и ее температура поддерживаются постоянными). Разделить полную свободную энергию Ψ на указанные две части принципиально можно следующим образом. При увеличении объема жидкости (когда форма ее остается неизменной) отношение поверхности к объему убывает и в пределе обращается в нуль. Если же объем жидкости V достаточно велик, то поверхностной частью свободной энергии можно полностью пренебречь и вычислить объемную плотность свободной энергии по формуле $\psi_{\text{об}} = \Psi_{\text{об}}/V = \Psi/V$. Величина $\psi_{\text{об}}$ не зависит от объема жидкости, а только от ее плоскости и температуры. Если же объем жидкости не велик, то величина $\Psi_{\text{об}}V$ уже не будет равна всей свободной энергии жидкости Ψ. Оставшаяся часть $\Psi - \psi_{\text{об}}V$ и даст величину поверхностной свободной энергии.

На основании определения, введенного выше, можно написать

$$\Psi_{\text{пов}} = \sigma F,$$

где F — площадь поверхности жидкости, а σ — поверхностное натяжение. Таким образом, *поверхностное натяжение можно также определить как свободную поверхностную энергию жидкости, приходящуюся на единицу ее поверхности.*

В одном предельном случае можно полностью пренебречь объемной частью свободной энергии. Это случай, когда жидкость существует в форме *тонких пленок*. Примером могут служить мыльные пленки. В этих случаях говорят, что жидкость находится в *пластинчатом состоянии*. В таких состояниях явления, связанные с поверхностным натяжением, выступают в наиболее простом и чистом виде, поскольку на них не накладываются эффекты, обусловленные объемными свойствами тел. Мы будем проводить многие рассуждения применительно к жидкостям в пластинчатом состоянии, так как это облегчает рассуждения. Полученные результаты будут справедливы не только для жидких пленок, но и для жидкостей вообще. Надо только брать пленки, толщина которых не меньше диаметра сферы молекулярного действия.

2. Почему же σ называют поверхностным натяжением? Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующий опыт. Возьмем проволочный каркас, имеющий форму прямоугольника (рис. 111). Сторона CD каркаса может свободно скользить вдоль направляющих проволок AC и BD. Затянем площадь $ABDC$ мыльной пленкой. Пленка эта двойная. Она подобно листу бумаги имеет две стороны — переднюю и заднюю — и состоит из двух одинаковых простых пленок, между которыми находится жидкость. Опыт показывает, что пленка стремится сократиться, и перемычка CD приходит в движение вверх. Для удержания в равновесии перемычки CD к ней надо приложить определенную силу, например подвесить грузик. Так как пленка состоит их двух простых пленок, то модуль этой силы удобно обозначить через $2f$, считая, что на каждую простую пленку действует сила f. Найдем f. Поддерживая температуру постоянной, увеличим силу f на бесконечно малую величину. Тогда перемычка CD начнет бесконечно медленно перемещаться вниз. При смещении перемычки на расстояние Δx над пленкой будет совершена работа $\Delta A = 2f\Delta x$. При этом площадь поверхности пленки увеличится на $2\Delta F = 2a\Delta x$, где a — длина перемычки CD, а ΔF — увеличение поверхности каждой простой пленки, из которых состоит двойная пленка. По определению поверхностного натяжения работа ΔA может быть представлена в виде $\Delta A = 2\sigma\Delta F = 2\sigma a\Delta x$. Приравнивая оба выражения, получим

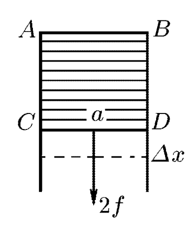


Рис. 111

$$\sigma = f/a. \tag{106.2}$$

Отсюда видно, что пленка находится в *состоянии натяжения*. В таком же состоянии натяжения находится вообще поверхность всякой жидкости. Это означает следующее. Разрежем мысленно пленку вдоль

отрезка прямой линии. Тогда каждая из половин разрезанной пленки будет действовать на линию разреза с определенной силой, имеющей характер натяжения, касательной к пленке и перпендикулярной к линии разреза. Сила, отнесенная к единице длины линии разреза, и есть поверхностное натяжение σ.

Таким образом, жидкость ведет себя так, как если бы она была помещена в эластичную (например, резиновую) пленку. Однако такая аналогия является внешней. При растяжении резиновой пленки увеличиваются расстояния между частицами в направлении растяжения, для чего требуется затрата работы против сил сцепления, действующих между этими частицами. Напротив, при увеличении поверхности жидкости работа идет на перемещение молекул из внутренних частей жидкости в поверхностный слой. Кроме того, для растяжения резиновой пленки требуется тем большая сила, чем больше пленка растянута, тогда как сила, требующая увеличение поверхности жидкости, от степени растяжения поверхностной пленки не зависит. При растяжении поверхностной пленки увеличивается только ее поверхность, в остальном пленка остается такой же, поскольку она пополняется молекулами, поступающими из внутренних слове жидкости.

3. Определение поверхностного натяжения надо еще дополнить указанием среды, с которой граничит жидкость. Дело в том, что на молекулы поверхностного слоя действуют молекулярные силы не только со стороны молекул рассматриваемой жидкости, но и со стороны молекул окружающей среды. Работа, которую надо затратить для извлечения молекулы из внутренних слоев жидкости на ее поверхность, а следовательно, и поверхностное натяжение зависят не только от самой жидкости, но и *от той среды, с которой она граничит*. В таблицах обычно приводят значение поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом или с ее насыщенным паром. Так, поверхностное натяжение воды при 0 °C на границе с воздухом равно 75,7 дин/см, а на границе с насыщенным паром 73,2 дин/см. Можно говорить также о поверхностном натяжении на границе раздела двух не смешивающихся жидкостей или на границе раздела жидкости и твердого тела.

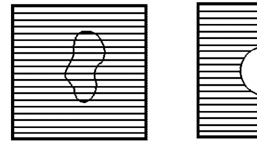


Рис. 112

4. Опишем некоторые опыты и явления, объясняющиеся поверхностным натяжением.

Возьмем проволочный каркас с натянутой на него мыльной пленкой, на которую положим петлю из нитки (рис. 112). Пока мыльная пленка внутри петли цела, петля может принимать любую форму. Но если пленку внутри петли проколоть, так что жидкая пленка останется только между нитью и наружной проволокой, то нить под действием сил поверхностного натяжения принимает форму окружности, как это показано на рис. 112 справа.

Соединим вершины A и C четырехугольного проволочного каркаса $ABCD$ гибкой ненатянутой нитью (рис. 113). Площадь каркаса затянем мыльной пленкой. Находящаяся на пленке нить AC примет форму неправильной кривой линии, не оказывающей никакого сопротивления при ее

деформации. Если, однако, уничтожить проколом часть пленки по одну сторону нити, то под действием поверхностного натяжения оставшейся части пленки нить примет форму дуги окружности.

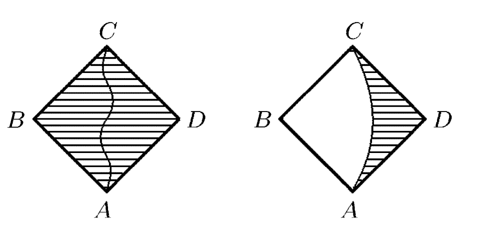
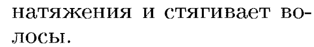


Рис. 113

Подвесим палочку AB (рис. 114) на двух параллельных гибких нитях AC и BD. Нити натянуты и прямолинейны. Если площадь $ABDC$ затянуть мыльной пленкой, то палочка поднимется, а нити искривятся, как показано на рис. 114 справа.

Когда волосяная щетка погружена в воду, то волосы щетки оказываются разделенными. Если же щетку вынуть из воды, то волосы слипаются вместе. В промежутках между волосами остается немного воды, свободная поверхность которой сокращается под действием поверхностного  натяжения и стягивает волосы.

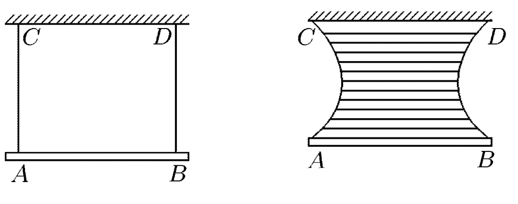


Рис. 114

Насыплем на свободную поверхность ртути, налитой в широкий сосуд, какой-либо порошок. Затем погрузим в нее вертикальную толстую стеклянную палочку. Порошок увлекается в углубление вокруг палочки, как будто бы ртуть была покрыта пленкой, не разрывающейся при погружении в нее палочки. Опыт удается и с водой, если палочку предварительно слегка смазать жиром.

Многие явления объясняются тем, что поверхностное натяжение у разных жидкостей не одинаково. Возьмем, например, маленькую модель кораблика из жести, в корме которой сделано небольшое отверстие. Нальем в кораблик немного эфира, чтобы уровень свободной поверхности эфира был несколько выше отверстия. Затем пустим кораблик плавать на поверхности воды. Тогда он начнет двигаться вперед, т. е. в направлении от кормы к носу. Явление объясняется тем, что поверхностное натяжение эфира меньше поверхностного натяжения воды. Эфир, просачивающийся через отверстие в корме, покрывает поверхность воды сзади кораблика тонким слоем. Поверхностное натяжение эфира тянет кораблик назад. Однако эта сила меньше силы поверхностного натяжение воды, которая тянет его вперед. Результирующая этих двух сил направлена вперед и приводит кораблик в движение.

То же явление наблюдается, когда меленькие кусочки камфоры бросают на поверхность чистой воды. Камфора медленно растворяется в воде и уменьшает ее поверхностное натяжение. Скорость растворения в различных местах кусочка камфоры не одинакова и зависит от его формы. Она больше вблизи выступающих острых концов кусочка. В результате образуется разность поверхностных натяжений, приводящая кусочек камфоры в беспорядочное и интенсивное вращательное и поступательное движение. Явление наблюдается только тогда, когда поверхность воды достаточно чистая. Тонкий слой жира уменьшает поверхностное натяжение воды настолько, что растворение камфоры не может уже произвести его дальнейшего уменьшения. Согласно Рэлею, движение камфоры прекращается, когда

толщина слоя масла на поверхности воды достигает $2 \cdot 10^{-7}$ см. В этом случае поверхностное натяжение воды на 28 % меньше, чем для чистой поверхности воды. Слой масла толщиной $1 \cdot 10^{-7}$ см и ниже, согласно Рэлею, практически не оказывает никакого влияния на поверхностное натяжение воды.

Плато (1801–1883) обнаружил, что колебания магнитной стрелки затухают значительно сильнее, когда она подвешена так, что лежит на поверхности воды, чем в том случае, когда она целиком погружена в воду. Это можно объяснить тем, что поверхность воды всегда немного загрязнена жиром. Когда стрелка движется по поверхности воды, жир сосредоточивается впереди нее, а сзади поверхность воды становится более чистой. В результате возникает разность сил поверхностного натяжения, тормозящая движение стрелки.

Волнение на море можно в значительной степени ослабить, выливая на поверхность воды масло. Ветер, действуя на поверхность воды, покрытую маслом, гонит масло вперед и оставляет за собой более чистую поверхность воды. Появляется обратно направленная сила поверхностного натяжения, стремящаяся затормозить поверхность воды, приведенную в движение. Даже когда волны уже образовались, слой масла создает дополнительную силу, стремящуюся затормозить волнение. С волнением связано увеличение толщины масляной пленки в одних местах и уменьшение в соседних. Это создает разность поверхностных натяжений, стремящуюся уменьшить волнение.

Насыплем на поверхность воды в сосуде споры ликоподия. Возьмем стакан, нальем в него несколько капель эфира, которыми смочим дно и стенки стакана, а остаток эфира выльем. В стакане останутся тяжелые пары эфира. Выльем их на поверхность воды, покрытой порошком ликоподия. Порошок быстро расходится во все стороны от того места, на которое попали пары эфира. Явление весьма эффектно, так как пары эфира не видны, и кажется, что опыт производится с пустым стаканом. Явление объясняется тем, что пары эфира уменьшают поверхностное натяжение воды. Возникшая разность поверхностных натяжений и заставляет порошок разбегаться к краям сосуда. Капля воды, висящая у нижнего конца вертикальной трубки, отрывается и падает, если вблизи нее поместить эфир.

5. *В состоянии равновесия свободная энергия системы должна быть минимальной.* Допустим, что жидкость совершенно свободна, т. е. не ограничена стенками сосуда и не подвержена действию внешних силовых полей. Тогда под действием сил поверхностного натяжения она должна принять *форму шара*, так как из всех тел заданного объема шар имеет наименьшую поверхность, а потому и наименьшую поверхностную свободную энергию. Получению шаровой формы капли жидкости мешает сила тяжести. Потенциальная энергия силы тяжести пропорциональна объему жидкости, тогда как энергия поверхностного натяжения пропорциональна ее поверхности. Поэтому относительное влияние силы тяжести по сравнению с влиянием поверхностного натяжения тем больше, чем больше объем капли. Малые капли и в особенности капли ртути практически шарообразны. Но в условиях невесомости капля любой жидкости, независимо от ее размеров, в состоянии равновесия имеет сферическую форму. Это действительно наблюдалось во время полета космических кораблей. В земных условиях можно полностью исключить влияние силы тяжести, погрузив определенную массу жидкости в сосуд с другой жидкостью, не смешивающейся с первой. Плотности обеих жидкостей должны быть одинаковы. Такой опыт был поставлен Плато. Он взял смесь спирта и

воды и в нее погрузил большую каплю оливкового масла. Плотности обеих жидкостей были подобраны одинаковыми, и оливковое масло приняло форму шара. Опыт Плато можно повторить и со многими другими жидкостями. Удобно, например, взять раствор поваренной соли в воде и подобрать концентрацию так, чтобы плотность раствора сделалась равной плотности анилина. Анилиновая капля в растворе принимает форму шара. Так как трудно достигнуть точного равенства плотностей обеих жидкостей, то для демонстрации явления удобно в растворе создать концентрацию соли, медленно убывающую с высотой. Центр анилиновой капли будет находиться в равновесии на такой высоте, где плотность раствора равна плотности анилина.

6. Висящая капля напоминает жидкость, подвешенную в резиновом мешочке. Однако натяжение резиновой пленки меняется с изменением количества заключенной в ней жидкости, тогда как поверхностное натяжение от размеров капли не зависит. С этим связано явление *отрыва капель*. Последовательные стадии роста капли схематически

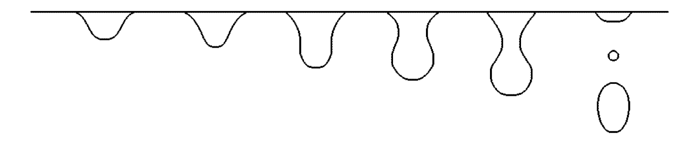


Рис. 115

показаны на рис. 115. Когда капля достигает определенного размера, на ней образуется шейка (сужение). По мере увеличения размеров капли она становится все тоньше и тоньше. В определенный момент на шейке появляется второе сужение, и наконец, капля разрывается сразу в двух местах. Вследствие этого, когда отрывается большая капля, за ней всегда следует маленькая капелька, называемая *шариком Плато*, который первым подметил это явление. Большая капля во время своего падения обнаруживает периодические изменения формы, вызываемые поверхностным натяжением. Она вначале имеет форму вытянутого эллипсоида вращения, затем эллипсоид переходит в шар, в сплюснутый эллипсоид и т. д.

Демонстрация явления образования и отрыва капель затруднительна тем, что явление происходит очень быстро. Дарлинг преодолел это затруднение искусственным уменьшением силы тяжести совершенно так же, как поступил Плато в своем известном опыте. При температурах выше 80 °С плотность жидкого анилина меньше, чем у воды, а при низших температурах — больше. Кроме того, анилин не смешивается с водой. Для опыта берется большой стеклянный стакан высотой 20–25 см и диаметром 10–12 см, наполненный дистиллированной водой. В воду добавляется 80–100 см^3 анилина. Нагретый анилин всплывает вверх и собирается в виде капель (диаметром 2-3 см) у свободной поверхности воды. Так как температура воды на поверхности ниже 80 °С, то при остывании капли анилина отрываются и медленно падают на дно. Здесь они снова нагреваются и поднимаются вверх. Процесс повторяется неограниченно долго, пока поддерживается необходимая разность температур между дном и поверхностью воды в сосуде.

7. Принцип минимума свободной поверхности энергии жидкости в применении к растворам приводит к новому интересному заключению. Состав поверхностного слоя в растворе может существенно отличаться от состава основной массы жидкости. Дело в том, что различные чистые вещества имеют различные поверхностные натяжения σ. Величина σ, а потому и свободная поверхностная энергия жидкости зависят от межмолекулярных сил, которые в свою очередь определяются строением молекул. Минимум поверхностной энергии жидкости достигается не только путем сокращения ее поверхности, но и путем укомплектования поверхностного слоя такими молекулами, чтобы σ была минимальной. Вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела с соответствующим понижением свободной поверхностной энергии, называются *поверхностно-активными*. Их добавление даже в небольшой концентрации существенно уменьшает поверхностное натяжение. Молекулы таких веществ прежде всего поступают в поверхностный слой и лишь после того, как он окажется заполненным ими достаточно плотно, проникают в основной объем жидкости.

К поверхностно-активным веществам обычно принадлежат молекулы органических веществ, имеющие вытянутую форму. Они состоят из полярной группы (например, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$), к которой присоединяется неполярная часть молекулы (например, углеводородная цепь или кольцо). Полярная группа обладает большим дипольным моментом, который является центром силового поля молекулы. Дипольный момент неполярной части молекулы практически равен нулю. В поверхностном слое жидкости молекулы поверхностно-активных веществ выстраиваются параллельно друг другу полярными группами, обращенными внутрь жидкости, а неполярными частями — наружу.

Наиболее известным примером поверхностно-активного вещества является мыло. С резким уменьшением поверхностного натяжения мыльного раствора (а также с увеличением его вязкости) связана возможность выдувать большие мыльные пузыри, чего никогда не удается сделать с чистой водой. В последнем случае молекулы на границах пленки с силой втягиваются внутрь пленки, благодаря чему она становится слишком тонкой и лопается.

Существуют и такие вещества (соль, сахар), добавление которых к воде повышает ее поверхностное натяжение. Благодаря этому подсаливание мыльного раствора выталкивает в поверхностный слой жидкости еще больше молекул мыла, чем в пресной воде. Это используется в технике мыловарения для выделения мыла из раствора путем его «высаливания».

§ 107. Термодинамика поверхностного натяжения

Для увеличения поверхности пленки на dF над ней надо произвести работу σdF. Сама пленка при этом совершает работу $\delta A = -\sigma dF$. По первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ или

$$\delta Q = dU - \sigma dF. \qquad (107.1)$$

Введя энтропию S, перепишем это равенство в виде

$$dU = T\,dS + \sigma dF. \tag{107.2}$$

Свободная энергия

$$\Psi = U - TS, \tag{107.3}$$

а потому

$$d\Psi = -S\,dT + \sigma\,dF. \tag{107.4}$$

Отсюда $S = -(\partial\Psi/\partial T)_F$, и следовательно,

$$\Psi = U + T\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_F. \tag{107.5}$$

Подставим сюда $\Psi = \sigma F$. Поверхностное натяжение зависит от температуры пленки, но не зависит от ее площади. Поэтому после подстановки получим

$$U = \left(\sigma - T\,\frac{d\sigma}{dT}\right) F. \tag{107.6}$$

Если пленка расширяется изотермически, то ей надо сообщить теплоту

$$Q = \Delta U - \sigma F = -T\,\frac{d\sigma}{dT}\,dF.$$

Теплота, сообщенная единице поверхности пленки при изотермическом расширении,

$$q = -T\,\frac{d\sigma}{dT}. \tag{107.7}$$

Она положительна, потому что, как показывает опыт, σ уменьшается с повышением температуры. Величина q называется *теплотой образования единицы поверхности пленки*. (Другой вывод формулы (107.7) см. в задаче 1 к этому параграфу.)

ЗАДАЧИ

1. Получить соотношение (107.7) методом циклов.

Решение. Рассмотрим пленку жидкости и проведем с ней бесконечно малый цикл Карно. Будем откладывать по горизонтальной оси площадь пленки F, а по вертикальной оси — поверхностное натяжение σ (рис. 116). При постоянной температуре поверхностное натяжение также постоянно. Поэтому на нашей диаграмме изотермы изобразятся горизонтальными прямыми. Начальное состояние пленки характеризуется точкой *1*. Приведем пленку в тепловой контакт с нагревателем, температура которого равна температуре пленки в состоянии *1*. Затем квазистатически растянем пленку до состояния *2*. На это надо затратить работу. Работа самой пленки отрицательна и равна $A_1 = -\sigma(T_1)\Delta F$, где ΔF — приращение площади пленки при растяжении по изотерме *12*. При изотермическом растяжении к пленке надо подводить теплоту. Величина подведенной теплоты $Q_1 = q\Delta F$. В состоянии *2* изолируем пленку от нагревателя и

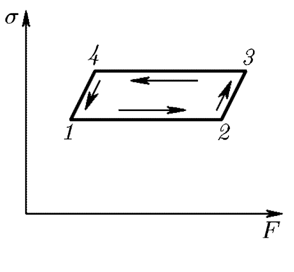


Рис. 116

адиабатически бесконечно мало растянем ее до состояния *3*, в котором пленка примет температуру холодильника T_2. Предполагается, что температуры T_1 и T_2 отличаются друг от друга бесконечно мало. В состоянии *3* приведем пленку в тепловой контакт с холодильником и изотермически переведем ее в состояние *4*. Поверхность пленки уменьшится на ΔF, и она совершит положительную работу $A_2 = \sigma(T_2)\Delta F$. Из состояния *4* вернем пленку в исходное состояние *1*. Работой пленки на адиабатах *23* и *41* можно пренебречь, как величиной более высокого порядка малости. Полная работа, совершенная пленкой во время кругового процесса,

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)]\,\Delta F = \frac{d\sigma}{dT}\,(T_2 - T_1)\Delta F.$$

по теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда найденные выше выражения для A и Q_1, после сокращения получим формулу (107.7).

2. Определить изменение температуры пленки при адиабатическом расширении.

Ответ.

$$dT = -\frac{q}{c_F}\,dF, \tag{107.8}$$

где c_F — теплоемкость единицы поверхности пленки при постоянном значении F, а q определяется формулой (107.7). При адиабатическом расширении пленка охлаждается.

3. Мыльная пленка имеет толщину $h = 10^{-3}$ мм и температуру $T = 300$ K. Вычислить уменьшение температуры этой пленки, если ее растянуть адиабатически настолько, чтобы площадь пленки удвоилась. Поверхностное натяжение мыльного раствора убывает на 0,15 дин/см при повышении температуры на 1 K.

Ответ. Считая $c_F = c_v h$ (c_v — удельная теплоемкость воды), получим

$$\Delta T = \frac{2T}{c_v h}\,\frac{d\sigma}{dT} \approx -0{,}02\ \text{K}.$$

(Коэффициент 2 учитывает то обстоятельство, что пленка — двухсторонняя.)

4. Показать, что вблизи абсолютного нуля поверхностное натяжение жидкости перестает зависеть от температуры, т. е.

$$\lim_{T\to 0}\frac{d\sigma}{dT} = 0. \tag{107.9}$$

(Конкретно речь может идти только о гелии — единственном веществе, остающемся жидким при абсолютном нуле температуры.)

Решение. Подставим в формулу (107.7) $q = T\Delta S$, где ΔS — приращение энтропии пленки при увеличении ее поверхности на единицу. Получим

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\Delta S.$$

Согласно теореме Нернста при абсолютном нуле температуры все процессы идут без изменения энтропии, т. е. $\Delta S = 0$. Отсюда и следует (107.9).

§ 108. Краевые углы. Смачивание и несмачивание

1. Допустим, что три жидких среды *1*,*2*,*3* (одна из них может быть газообразной) попарно граничат между собой вдоль тех поверхностей, пересекающихся вдоль некоторой линии O (на рис. 117 изображено

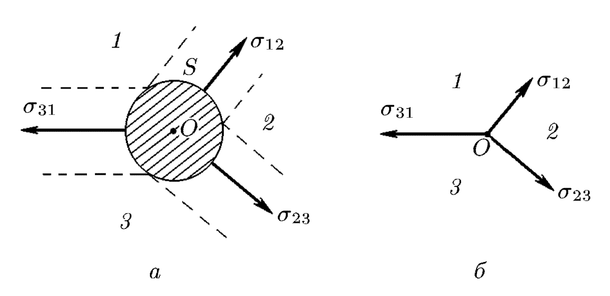


Рис. 117

сечение рассматриваемой системы плоскостью рисунка, перпендикулярной к линии O; линия O не изображена, а указана только точка пересечения ее с плоскостью рисунка). Возможно ли и при каких условиях механическое равновесие между этими средами? При ответе на этот вопрос надо иметь в виду, что границы раздела между жидкостями являются не геометрическими поверхностями, а представляют собой переходные слои, в которых и действуют силы поверхностного натяжения. Толщина этих слоев порядка радиуса действия молекулярных сил. Возьмем на линии O отрезок единичной длины и окружим его цилиндрической поверхностью S, как указано на рис. 117 *а*. Границы поверхностных слоев между жидкостями обозначены штриховыми линиями. Для равновесия необходимо, чтобы силы, действующие на жидкость внутри цилиндра S, уравновешивались. Эти силы состоят из сил поверхностного натяжения σ_{12}, σ_{23}, σ_{31}, действующих вдоль границ раздела между жидкостями, сил гидростатического давления на поверхность S и силы веса жидкости, заключенной внутри объема, ограниченного этой поверхностью. По закону Архимеда результирующая сил гидростатического давления того же порядка, что и вес жидкости в цилиндре S. Обе эти силы пропорциональны объему цилиндра. По порядку величины они равны $f \sim \rho\pi r^2 g$, где ρ — плотность жидкости, а r — радиус действия молекулярных сил. Полагая $\rho \sim 1$ г/см^3, $r \sim 10^{-6}$ см, получим $f \sim 10^{-8}$ дин/см, тогда как поверхностное натяжение σ составляет десятки дин на сантиметр. Ясно поэтому, что силой веса и гидростатического давления можно полностью пренебречь и записать условие равновесия в виде

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{31} = 0. \tag{108.1}$$

Таким образом, все происходит так, если бы речь шла о равновесии трех сил σ_{12}, σ_{23}, σ_{31}, приложенных в одной точке O (рис. 117 *б*).

Геометрически условие (108.1) означает, что из отрезков с длинами $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$ можно составить замкнутый треугольник. Длины сторон треугольника однозначно определяют и сам треугольник. Поэтому углы, под которыми сходятся поверхности раздела на линии O при равновесии, однозначно определяются поверхностными натяжениями $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$. Если одно из этих поверхностных натяжений больше суммы двух остальных, то треугольник построить нельзя, и равновесие невозможно.

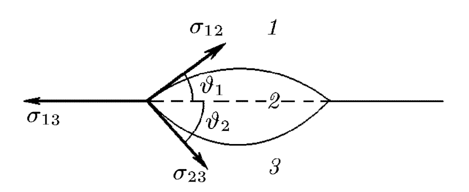


Рис. 118

2. Примером, когда три среды граничат между собой, может служить капля жидкости на поверхности другой жидкости. Капля имеет форму чечевицы (рис. 118). В этом случае векторное условие равновесия (108.1) распадается на два скалярных уравнения:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \vartheta_1 + \sigma_{23} \cos \vartheta_2, \qquad \sigma_{12} \sin \vartheta_1 = \sigma_{23} \sin \vartheta_2. \tag{108.2}$$

Из них получаем

$$\cos \vartheta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \qquad \cos \vartheta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}. \tag{108.3}$$

Этими формулами однозначно определяются углы ϑ_1 и ϑ_3. Равновесие возможно только в том случае, когда $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}$, как это видно из первого уравнения (108.2). В этом случае капля действительно имеет форму чечевицы. Так ведет себя, например, капля жира на поверхности воды. Если $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то не существует углов ϑ_1 и ϑ_2, удовлетворяющих условиям (108.2). Равновесие капли невозможно, и она растекается по поверхности жидкости *3*, покрывая ее тонкой пленкой. Примером может служить пленка бензина или керосина на поверхности воды. Такие пленки обычно имеют радужную окраску, что объясняется интерференцией света. В рассматриваемом случае говорят, что *жидкость 3 полностью смачивается жидкостью 2* (или наоборот).

3. Аналогично ведет себя капля жидкости на поверхности твердого тела (рис. 119). Разница только в том, что поверхность твердого тела не

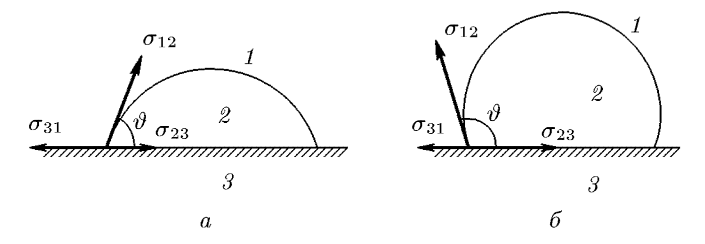


Рис. 119

может деформироваться. Равнодействующая сил поверхностного натяжения $\sigma_{12}+\sigma_{23}+\sigma_{31}$ уравновешивается силой нормального давления или натяжения на границе жидкости с твердым телом. Поэтому вместо условия (108.1) надо требовать лишь обращения в нуль касательной составляющей результирующей силы $\sigma_{12}+\sigma_{23}+\sigma_{31}$. В рассматриваемом случае угол ϑ_2 равен нулю, и для определения одного угла $\vartheta_1 \equiv \vartheta$ достаточно первого уравнения (108.2). Оно дает

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}}. \tag{108.4}$$

Угол ϑ называется *краевым углом*. Его обычно выбирают так, чтобы он включал в себя область, занятую жидкостью *2*. Когда $\frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1$, т. е. $\sigma_{13} > \sigma_{12}+\sigma_{23}$, условие (108.4) не может быть удовлетворено. Капля жидкости *2* не находится в равновесии, а растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (например, керосин на поверхности жести или стекла). В этом случае говорят, что *жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела*. В другом случае, когда $\frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1$, т. е. $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$, также не существует никакого угла ϑ, который бы удовлетворял условию (108.4). Жидкость стягивается в шаровую каплю, несколько сплюснутую силой тяжести. (Например, капля ртути на поверхности стекла или капля воды на поверхности парафина.) В этом случае говорят, что *жидкость полностью не смачивает поверхность твердого тела*. В большинстве случаев имеет место *частичное смачивание* (когда $0 < \vartheta < \pi/2$, рис. 119 *а*) или частичное несмачивание (когда $\pi/2 < \vartheta < \pi$, рис. 119 *б*).

Явление краевого угла наблюдается у стенок сосудов, когда в них налита жидкость (рис. 120). Значение краевого угла здесь также определяется формулой (108.4).

Рис. 120

4. Несмачиванием твердых тел жидкостями объясняются многие явления. Приведем некоторые из них. На поверхность воды положить лист алюминия. Он не утонет, даже если на него положить небольшой груз. Стальная иголка (в особенности если она покрыта тонким слоем парафина) не тонет, если ее осторожно положить на поверхность воды. Возьмем сито с металлической сеткой. Погрузим сетку в расплавленный парафин, а затем встряхнем, чтобы парафин не заполнял отверстия в сетке. После этого положим на дно сита лист бумаги и нальем в него воды. Осторожно вытянем лист бумаги. Вода не будет выливаться через отверстия сетки.

Возьмем ареометр или похожий на него прибор, плавающий в вертикальном положении на поверхности воды, выступая немного наружу. На верхний конец трубки ареометра наденем и закрепим плоский кружок из проволочной сетки и погрузим весь прибор в воду. Ареометр начнет всплывать. Однако когда сетка дойдет до поверхности воды, то прибор остановится,

встречая у самой поверхности сопротивление пропускающей его пленки. Если слегка наклонить прибор, чтобы край сетки отделился от воды, то он всплывет, и сетка окажется значительно выше поверхности воды. Можно заставить ареометр всплывать и не наклоняя его. Для этого достаточно капнуть на воду несколько капель эфира.

§ 109. Разность давлений по разные стороны изогнутой поверхности жидкости. Формула Лапласа

1. Если поверхность жидкости — кривая, то при равновесии давления по разные стороны ее должны быть разными. Явление обусловлено силами поверхностного натяжения. Рассмотрим сначала простейший случай, когда жидкость ограничена боковой поверхностью прямого круглого цилиндра. Поперечное сечение цилиндра представлено на рис. 121. Выберем на его поверхности бесконечно малый участок AB, стягиваемый центральным углом φ. На его боковые стороны действуют касательные силы $b\sigma$, где b — длина цилиндра. Равнодействующая этих сил направлена параллельно радиусу CO цилиндра и равна $F = 2b\sigma\sin(\varphi/2)$, или $F = d\sigma\varphi$, так как угол φ выбран бесконечно малым. Подставляя сюда $\varphi = a/R$, где a — длина дуги AB, а R — радиус цилиндра, получим

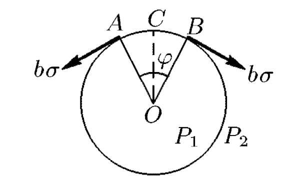


Рис. 121

$$F = \frac{\sigma}{R}\,S. \tag{109.1}$$

Здесь $S = ab$ — площадь бесконечно малого прямоугольного участка на боковой поверхности цилиндра. Разделив силу F на площадь S, найдем разность давлений внутри и снаружи жидкости

$$P_2 - P_1 = \sigma/R.$$

2. Обобщим теперь эту формулу на случай, когда жидкость ограничена поверхностью двойной кривизны. С этой целью возьмем на поверхности жидкости четыре точки A, B, C, D, находящиеся в вершинах бесконечно малого прямоугольника (рис. 122). Проведем через A и B, B и C и т. д. плоскости, перпендикулярные к поверхности жидкости. (На рис. 122 изображены только две плоскости, проведенные через AD и BC. Они пересекаются вдоль бесконечно малого отрезка OO'.) В результате получится бесконечно малый криволинейный прямоугольник $ABCD$. Его стороны могут рассматриваться как бесконечно малые дуги окружностей. Пусть R_1 — радиус кривизны

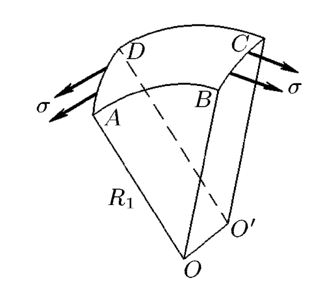


Рис. 122

дуги AB. Радиус кривизны дуги DC отличается от R_1 бесконечно мало. На противоположные стороны AD и BC действуют касательные силы поверхностного натяжения. Результирующая этих сил нормальна к поверхности жидкости. Согласно формуле (109.1) ее модуль $F_1 = (\sigma/R_1)S$, где S — площадь прямоугольника $ABCD$. Рассуждая так же, найдем, что результирующая касательных сил поверхностного натяжения, действующих на противоположные стороны AB и DC, тоже нормальна к поверхности жидкости и ее модуль $F_2 = (\sigma/R_2)S$, где R_2 — радиус кривизны дуги AD. (Радиус кривизны дуги BC отличается от него бесконечно мало.) Таким образом, модуль результирующей всех сил поверхностного натяжения, действующих на границах прямоугольника $ABCD$,

$$F = F_1 + F_2 = \sigma S\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right).$$

Разделив ее на S, получим искомую разность давлений:

$$P_2 - P_1 = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{109.2}$$

Формула (109.2) называется *формулой Лапласа*. Величины R_1 и R_2 суть радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. Радиус кривизны считается положительным, если соответствующее нормальное сечение вогнуто в сторону жидкости. В противном случае он считается отрицательным. Величина $1/R_1 + 1/R_2$ называется *средней кривизной поверхности*. Средняя кривизна не зависит от выбора взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. В противном случае от такого выбора зависела бы и разность давлений $P_2 - P_1$, что физически бессмысленно. В дифференциальной геометрии независимость средней кривизны любой поверхности от выбора нормальных сечений доказывается чисто математическими методами без использования физических или каких-либо других соображений. Эта независимость составляет содержание так называемой *теоремы Эйлера*.

3. Если поверхность жидкости — сферическая, то $R_1 = R_2 = R$, и формула (109.2) переходит в

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R}. \tag{109.3}$$

Для мыльного пузыря разность давлений воздуха внутри и вне пузыря вдвое больше по сравнению с тем, что дает формула (109.3), т. е.

$$P_2 - P_1 = \frac{4\sigma}{R}.$$

Это связано с тем, что оболочка пузыря имеет две поверхности: наружную и внутреннюю. Она действует как пленка с удвоенным поверхностным натяжением.

Таким образом, чем больше кривизна поверхности пузыря, тем больше давление газа в нем. Положение здесь противоположно тому,

с которым мы сталкиваемся, надувая футбольный мяч: с увеличением размеров мяча увеличивается и давление газа внутри него. Указанное различие связано с тем, что поверхностное натяжение пленки пузыря не зависит от его размеров, тогда как натяжение оболочки камеры футбольного мяча возрастает по мере ее надувания.

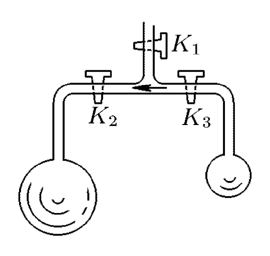


Рис. 123

Рассмотрим два мыльных пузыря, сообщающихся друг с другом. Их можно получить при помощи тройника, снабженного необходимыми кранами (рис. 123). Сначала каждый пузырь выдувается в отдельности. Затем кран K_1 закрывается, а краны K_2 и K_3 открываются. Давление в меньшем пузыре больше, и воздух из этого пузыря будет перетекать в больший пузырь. Больший пузырь будет расти за счет меньшего.

4. Применим формулу Лапласа для расчета высоты поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре радиуса a (рис. 124). Пренебрежем изменением давления жидкости при изменении высоты на величину порядка a. В этом приближении разность давлений $P_2 - P_1$ будет одной и той же во всех точках мениска. То же относится к средней кривизне $1/R_1 + 1/R_2$, как это следует из формулы Лапласа (109.2). Кроме того, ввиду симметрии $R_1 = R_2$. Поэтому в рассматриваемом приближении мениск можно считать сферическим. Его радиус кривизны

$$R = \frac{a}{\cos\vartheta},$$

где ϑ — краевой угол. В рассматриваемом случае P_1 есть атмосферное давление, а P_2 — давление жидкости на уровне мениска. Эти давления связаны соотношением

$$P_1 - P_2 = \rho g h,$$

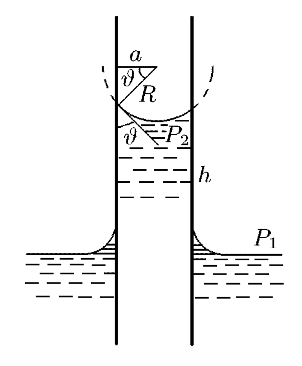


Рис. 124

где h — высота поднятия, а ρ — плотность жидкости. Сравнивая эту формулу с формулой (109.3), получим

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g a}\cos\vartheta. \tag{109.4}$$

Высота поднятия обратно пропорциональна радиусу капилляра. Когда угол ϑ тупой, т. е. мениск выпуклый, величина h отрицательна, т. е. имеет место не поднятие, а опускание жидкости в капилляре.

ЗАДАЧИ

1. Капля воды массы $m = 0{,}1$ г введена между двумя плоскими и параллельными между собой стеклянными пластинками, смачиваемыми водой,

причем краевой угол $\vartheta = 0$. Как велика сила притяжения между пластинками F, если они находятся друг от друга на расстоянии $d = 10^{-4}$ см? Поверхностное натяжение воды (при 18°) $\sigma = 73$ дин/см.

Решение. Капля примет форму диска с вогнутой периферийной поверхностью. Кривизной сечения этой поверхности плоскостью, параллельной пластинкам, можно пренебречь. Радиус кривизны нормального к нему сечения $r = d/2$. Средняя кривизна боковой поверхности диска $1/R_1 + 1/R_2 = 2/d$. Давление жидкости между дисками меньше атмосферного на $\Delta P = 2\sigma/d$. Площадь диска $S = m/\rho d$, где ρ — плотность жидкости. Пластинки будут прижиматься друг к другу с силой

$$F = S\,\Delta P = 2m\sigma/\rho d^2 = 1{,}46 \cdot 10^9 \text{ дин} = 1{,}46 \cdot 10^4 \text{ Н}.$$

2. Грамм ртути помещен между двумя плоскими стеклянными пластинками. Какую силу F надо приложить к верхней пластинке, чтобы ртуть приняла форму круглой лепешки однородной толщины и радиуса $R = 5$ см? Поверхностное натяжение ртути (при 15 °C) $\sigma = 487$ дин/см, краевой угол между ртутью и стеклом $\Theta = 40°$.

Ответ. $F = \dfrac{2\sigma\rho\cos\Theta}{m}\pi^2 R^4 = 630$ Н (m — масса ртути).

3. С какой силой F притягиваются две вертикальные и параллельные стеклянные пластинки, частично погруженные в воду так, что расстояние между ними равно $d = 0{,}1$ мм? Ширина пластинок $l = 10$ см, $\sigma = 73$ дин/см, $\vartheta = 0$. Высота пластинок такова, что поднявшаяся вода не доходит до их верхних краев.

Ответ. $F = \dfrac{2\sigma^2 l}{\rho g d^2}\cos^2\vartheta \approx 10$ Н.

4. Бесконечно длинная прямоугольная пластинка кладется на поверхность смачивающей ее жидкости, а затем слегка приподнимается, увлекая за собой некоторое количество жидкости (рис. 125). Найти уравнение боковой поверхности жидкости, устанавливающейся под влиянием капиллярных сил и силы тяжести.

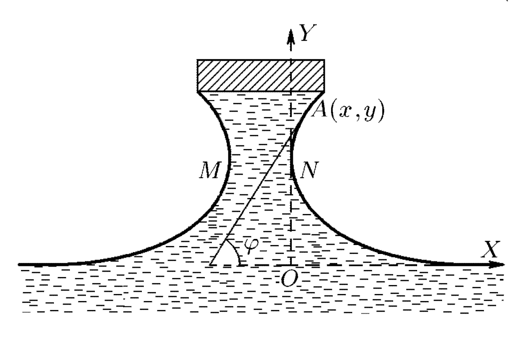


Рис. 125

Решение. Примем за ось X прямую, перпендикулярную к длинной стороне пластинки и лежащую на горизонтальной поверхности жидкости, а за ось Y — вертикальную прямую, касающуюся правой цилиндрической поверхности жидкости. Пусть x и y означают текущие координаты точки, лежащей на искомой поверхности. Давление внутри жидкости на уровне точки A (рис. 125) равно $P = P_0 - \rho g y$, где P_0 — атмосферное давление. То же давление можно выразить по формуле Лапласа $P = P_0 - \sigma K$, где K — абсолютное значение кривизны поверхности жидкости в точке A. Следовательно,

$$\rho g y = \sigma K. \tag{109.5}$$

По определению кривизны $K = -d\varphi/ds$, где ds — элемент длины дуги, считаемый положительным, когда он проходит в направлении снизу вверх. Он связан с dx и dy соотношениями: $dx = ds\cos\varphi$; $dy = ds\sin\varphi$. Таким образом,

$$K = -\frac{d\varphi}{dx}\cos\varphi = -\frac{d\varphi}{dy}\sin\varphi.$$

Подставляя эти выражения в (109.5), получим два уравнения:

$$\rho g y\,dy + \sigma\sin\varphi\,d\varphi = 0, \tag{109.6}$$

$$\rho g y\,dx + \sigma\cos\varphi\,d\varphi = 0. \tag{109.7}$$

Интегрируя (109.6) при начальном условии $\varphi = \pi$ при $y = 0$, получим

$$y = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}. \tag{109.8}$$

Подстановка этого выражения в (109.7) приводит к уравнению

$$dx = -\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}\,d\varphi + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\frac{d\varphi}{\cos(\varphi/2)},$$

интегрирование которого при начальном условии $x = 0$ при $\varphi = \pi/2$ дает

$$x = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sin\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{(1+\sin(\varphi/2))(\sqrt{2}-1)}{(1-\sin(\varphi/2))(\sqrt{2}+1)}. \tag{109.9}$$

Формулы (109.8) и (109.9) выражают уравнение искомой поверхности в параметрической форме.

5. Определить в предыдущей задаче максимально возможную высоту поднятия пластинки над уровнем жидкости h и толщину приподнятого столба жидкости D в наиболее узком месте MN (рис. 125) при той же высоте поднятия. Найти также силу F, которую необходимо приложить к единице длины пластинки, чтобы оторвать последнюю от жидкости. Вес единицы длины пластинки равен q, ее ширина a.

Решение. Минимальная толщина столба жидкости $D = MN$ при максимально возможной высоте поднятия h (рис. 125) определится из требования $\varphi = 0$ при $y = h$. Подставляя в формулу (109.9) $x = (a - D)/2$, $\varphi = 0$, получим

$$D = a - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\,[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2}+1)] = a - 1{,}066\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.10}$$

Если $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$, то минимальное значение D равно нулю. В этом случае предельное значение угла $\varphi = 0$ не достигается.

Пусть $a > 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. Тогда максимально возможная высота поднятия определится из формулы (109.8), если положить $\varphi = 0$:

$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.11}$$

Разность атмосферного и гидростатического давлений на пластинку направлена вниз и равна $\rho g h$. Поэтому

$$F = q + \rho g h a = q + 2a\sqrt{\rho g \sigma}. \tag{109.12}$$

Рассмотрим теперь второй случай: $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. В этом случае

$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}, \tag{109.13}$$

где φ определяется из трансцендентного уравнения

$$\frac{a}{2} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sin\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{(1+\sin(\varphi/2))(\sqrt{2}-1)}{(1-\sin(\varphi/2))(\sqrt{2}+1)}. \tag{109.14}$$

При нахождении F необходимо учесть, что в рассматриваемом случае пластинку тянет вниз дополнительная сила поверхностного натяжения $2\sigma\sin\varphi$. С учетом этой силы

$$F = q + 2a\sqrt{\rho g\sigma}\cos\frac{\varphi}{2} + 2\sigma\sin\varphi. \tag{109.15}$$

Если $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$, то вторым членом в этой формуле можно пренебречь. Пренебрегая также в (109.14) членом $a/2$, находим $\varphi = \pi/2$. Таким образом, при $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$

$$F = q + 2\sigma, \quad h = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}.$$

6. Бесконечно длинная прямоугольная пластинка ширины a положена на поверхность несмачивающей ее жидкости с поверхностным натяжением σ. Плотность вещества пластинки ρ_0 больше плотности жидкости ρ. Найти максимальную толщину пластинки h, при которой она еще не утонет.

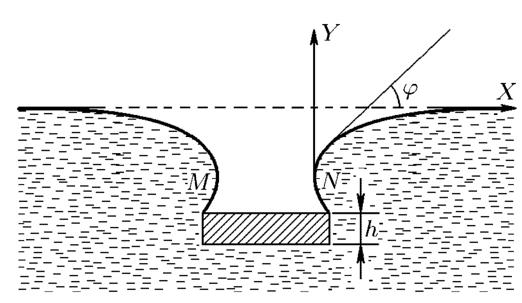


Рис. 126

Решение. Примем за ось Y вертикальную прямую, касающуюся боковой поверхности жидкости, а за ось X — горизонтальную прямую, перпендикулярную к длине пластинки и касающуюся поверхности жидкости в бесконечности (рис. 126). Уравнение боковой поверхности жидкости будет

$$x = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{(1+\cos(\varphi/2))(\sqrt{2}-1)}{(1-\cos(\varphi/2))(\sqrt{2}+1)}, \tag{109.16}$$

$$y = -2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\varphi}{2}. \tag{109.17}$$

Минимальное расстояние $D = MN$ при максимально возможной глубине погружения пластинки $|y|_{\text{макс}}$ определится из требования $\varphi = \pi$, которое дает

$$D = a - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}(\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2}+1)) = a - 1{,}066\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.18}$$

Если $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$, то $D = 0$ и предельное значение угла $\varphi = \pi$ не достигается.

Рассмотрим сначала случай $a > 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. В этом случае максимальная глубина погружения верхнего основания пластинки определится из (109.17), если положить $\varphi = \pi$. Она равна $|y|_{\text{макс}} = 2\sqrt{\sigma/\rho g}$. При этом на основание пластинки будет действовать направленная вверх разность давлений $\rho g(h + |y|_{\max})$, которая должна быть уравновешена весом пластинки. Максимальная толщина пластинки, при которой она еще не утонет, определится из условия $\rho g(h + |y|_{\text{макс}}) = \rho_0 g$, которое дает

$$h = \frac{2}{\rho_0 - \rho}\sqrt{\frac{\sigma\rho}{g}}. \tag{109.19}$$

Теперь рассмотрим случай $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. В этом случае

$$|y|_{\text{макс}} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\varphi}{2}, \tag{109.20}$$

где φ определяется из уравнения

$$\frac{a}{2} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{(1+\cos(\varphi/2))(\sqrt{2}-1)}{(1-\cos(\varphi/2))(\sqrt{2}+1)}. \tag{109.21}$$

Для максимальной толщины пластинки получаем

$$h = \frac{2}{\rho_0 - \rho}\sqrt{\frac{\sigma\rho}{g}}\sin\frac{\varphi}{2} + \frac{2\sigma\sin\varphi}{ga(\rho_0 - \rho)}. \tag{109.22}$$

Если $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$, то первым членом справа можно пренебречь. При этом, как видно из (109.21), $\varphi = \pi/2$, и мы находим

$$h = \frac{2\sigma}{ga(\rho_0 - \rho)}, \quad \text{или} \quad 2\sigma = gah(\rho_0 - \rho), \tag{109.23}$$

т. е. вес пластинки уравновешивается поверхностным натяжением и архимедовой подъемной силой.

7. Определить силу F, необходимую для отрыва круглой невесомой пластинки радиуса $r = 8$ см, положенной на поверхность воды. Поверхностное натяжение воды $\sigma = 73$ дин/см. Пластинка смачивается водой.

Ответ. Пренебрегая кривизной окружности, ограничивающей пластинку, получим

$$F \approx 2\pi r^2\sqrt{\rho g\sigma} \approx 1{,}1\ \text{Н}.$$

8. Найти высоту поднятия h жидкости у вертикальной бесконечной пластинки, смачиваемой жидкостью. Краевой угол равен ϑ.

Указание. См. решение задачи **4**.

Ответ. $h = \sqrt{\dfrac{2\sigma}{\rho g}(1 - \sin\vartheta)}$.

9. Определить глубину h ртутной лужицы на плоском горизонтальном стекле. Поперечные размеры лужицы велики по сравнению с ее глубиной. Поверхностное натяжение ртути на границе с воздухом $\sigma = 490$ дин/см, краевой угол на стекле $\vartheta = 140°$. Плотность ртути $\rho = 13{,}6$ г/см^3.

Ответ. $h = 2\sqrt{\dfrac{\sigma}{\rho g}}\sin\dfrac{\vartheta}{2} = 3{,}6$ мм.

10. Стальная иголка, покрытая тонким слоем парафина или жира, может плавать на поверхности воды (рис. 127). Найти радиус иголки r, ширину зазора $D = MN$ между боковыми поверхностями жидкости в наиболее

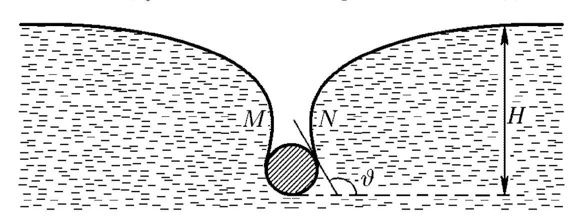


Рис. 127

узком месте, а также глубину погружения H для различных значений угла ν, образуемого общей касательной к поверхности иголки и жидкости с горизонтальной плоскостью. Плотность стали $\rho_0 = 7{,}8$ г/см^3, поверхностное натяжение воды $\sigma = 73$ дин/см. Определить максимальный радиус иголки, при котором она еще не утонет. Найти максимально возможную глубину погружения и соответствующий ей радиус иголки. При расчете иголку заменить бесконечно длинным цилиндром.

Решение. В точке A (рис. 128) поверхности жидкости и иголки тангенциально расходятся. На единицу длины иголки вверх действует сила поверхностного натяжения $F_1 = 2\sigma\sin\vartheta$. Кроме того, на нее действует

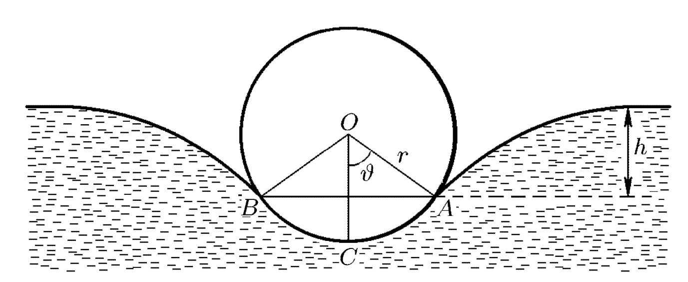


Рис. 128

сила гидростатического давления, также направленная вверх. Если бы часть ACB иголки была заменена жидкостью, то сила гидростатического давления была бы равна $F_2 = \rho gh \cdot AB = 2\rho ghr\sin\vartheta$, где r — радиус иголки, а ρ — плотность жидкости. Благодаря тому что часть ABC погружена в жидкость, на иголку дополнительно действует сила гидростатического давления F_3, равная весу воды, вытесненной частью ACD, т. е. $F_3 = \rho gr^2(\vartheta - \sin\vartheta\cos\vartheta)$. Сумма трех сил F_1, F_2 и F_3 должна равняться весу единицы длины иголки. Это дает

$$2\sigma\sin\vartheta + 2\rho ghr\sin\vartheta + \rho gr^2(\vartheta - \sin\vartheta\,\cos\vartheta) = \rho_0 g\pi r^2.$$

Между углом ϑ и высотой h существует соотношение $h = 2\sqrt{\dfrac{\sigma}{\rho g}}\sin\dfrac{\vartheta}{2}$ (см. решение задачи 6), и предыдущее уравнение принимает вид

$$\left[\pi\rho_0 - \rho\Big(\vartheta - \frac{1}{2}\sin 2\vartheta\Big)\right]r^2 - 4r\sqrt{\frac{\rho\sigma}{g}}\sin\vartheta\sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{2\sigma\sin\vartheta}{g} = 0. \qquad (109.24)$$

Для D и H получаем

$$D = 2r\sin\vartheta + 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(2\cos\frac{\vartheta}{2} + \ln\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{4}\right) - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\,(\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2}+1)), \quad (109.25)$$

$$H = 2r\sin^2\frac{\vartheta}{2} + 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\vartheta}{2}. \quad (109.26)$$

После подстановки числовых значений:

$$\left[24{,}5 - \left(\vartheta - \frac{1}{2}\sin 2\vartheta\right)\right]r^2 - 1{,}091\sin\vartheta\sin\frac{\vartheta}{2}\cdot r - 0{,}1488\sin\vartheta = 0, \quad (109.27)$$

$$D = 2r\sin\vartheta + 1{,}091\cos\frac{\vartheta}{2} + 1{,}256\lg\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{4} - 0{,}291. \quad (109.28)$$

(Предполагается, что здесь длины выражаются в сантиметрах.) Придавая ϑ различные значения, получим следующую таблицу.

ϑ, град	r, мм	H, мм	D, мм	ϑ, град	r, мм	H, мм	D, мм
0	0	0	—	80	0,955	4,29	—
10	0,328	0,481	—	90	0,990	4,85	1,98
20	0,471	0,975	—	100	1,005	5,35	1,91
30	0,583	1,49	—	110	1,001	5,82	1,68
40	0,680	2,03	—	120	0,977	6,20	1,24
50	0,763	2,58	—	130	0,922	6,45	0,65
60	0,840	3,15	—	139	0,846	6,59	0,04
70	0,903	3,72	—	139°30′	0,842	6,60	0,00

Наибольший радиус r получается при $\vartheta \approx 100°$ и составляет приблизительно 1 мм. Если $r > 0{,}842$ мм, то существуют два положения равновесия иголки: одно при $\vartheta \lesssim 100°$, другое при $\vartheta \gtrsim 100°$. Если же $r < 0{,}842$ мм, то существует только одно положение равновесия с $\vartheta \lesssim 60°$, так как в этом случае при $\vartheta \gtrsim 60°$ формула (109.28) дает для D отрицательное значение. Наибольшая глубина погружения H получается при $r \approx 0{,}842$ мм и равна приблизительно 6,60 мм.

11. Две вертикальные параллельные пластинки частично погружены в жидкость. Показать, что между ними будет наблюдаться притяжение, когда обе пластинки либо смачиваются, либо не смачиваются жидкостью, и отталкивание, когда одна пластинка смачивается жидкостью, а другая нет.

Решение. В случае смачивания жидкость между пластинками поднимается (рис. 129 *а*). Давление в поднявшейся части жидкости становится меньше давления окружающей атмосферы. Атмосферное давление стремится прижать пластинки друг к другу. В случае несмачивания (рис. 129 *б*) давление жидкости снаружи пластинок больше давления воздуха между ними. Появляется разность давлений, стремящаяся сблизить пластинки. Рассмотрим теперь случай, когда левая пластинка смачивается жидкостью, а правая не смачивается (рис. 129 *в*). Если пластинки расположены достаточно близко друг к другу, то поверхность жидкости между ними ни в одной точке не становится горизонтальной. Она имеет точку перегиба где-то между пластинками. Вследствие этого жидкость между пластинками поднимается

ниже у левой пластинки и опустится меньше у правой пластинки, чем наружная жидкость. С этим обстоятельством и связано в рассматриваемом случае появление отталкивания между пластинками. Давление жидкости

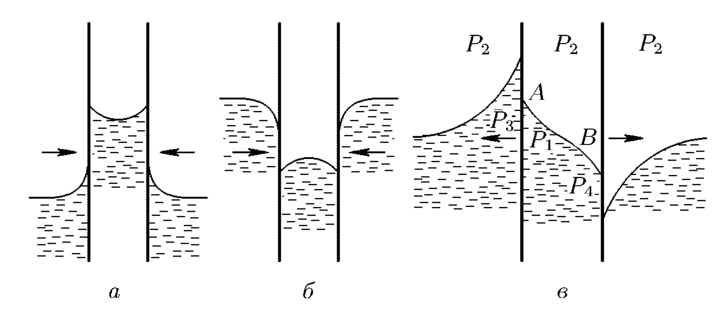


Рис. 129

между пластинками в точке A равно делению наружной жидкости P_3 на той же высоте. Давление воздуха P_2 больше P_1, так как поверхность жидкости у левой пластинки обращена к воздуху вогнутой стороной. Давление P_3 убывает с высотой, тогда как P_2 остается практически постоянным. Поэтому разность давлений стремится переместить левую пластинку влево. В точке B давление жидкости P_4 больше P_2, так как поверхность жидкости в этой точке обращена к воздуху выпуклой стороной. Тем более это справедливо для давления ниже этой точки. В результате разность давлений $P_4 - P_2$ будет перемещать правую пластинку вправо. Действием рассмотренных сил объясняется концентрация в кучи пузырьков воздуха, листьев, мелких щепок и прочих смачиваемых тел, плавающих на поверхности воды в стоячих водоемах.

12. Столбик жидкости, помещенный в коническую трубку, сам движется к более узкой части, когда он смачивает стенки трубки, и к более широкой части, когда не смачивает. Объяснить явление.

13. Если в трубке находится ряд капель (столбиков) какой-либо жидкости, то требуется значительное давление, чтобы продвинуть их вдоль трубки, независимо от того, смачивают они стенки трубки или не смачивают. Сопротивление смачивающих капель еще более увеличивается, когда канал трубки попеременно суживается и расширяется. При этом капли собираются в суженных частях канала. Объяснить явление.

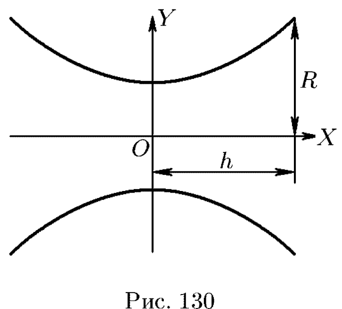


Рис. 130

14. Определить форму мыльной пленки, края которой закреплены на двух одинаковых кольцах радиуса R, удаленных друг от друга на расстояние $2h$. Центры колец лежат на общей прямой, перпендикулярной к их плоскостям. Плоскости колец не затянуты пленками.

Решение. Ввиду симметрии пленка будет поверхностью вращения вокруг прямой, на которой лежат центры колец. Пересечем поверхность пленки произвольной плоскостью, проходящей через эту ось, и примем ее за координатную плоскость XY (рис. 130). Так как давления по обе стороны пленки

одинаковы, то ее полная кривизна $1/R_1 + 1/R_2$ должна равняться нулю. Радиус кривизны R_1 нормального сечения пленки, лежащего в плоскости XY, определяется формулой $\dfrac{1}{R_1} = -\dfrac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}}$ (величина отрицательная). Радиус кривизны перпендикулярного к нему нормального сечения легко определить с помощью известной из дифференциальной геометрии теоремы Менье, согласно которой $y = R_2 \cos\alpha$, где α — угол между плоскостью нормального сечения и координатной плоскостью YZ. Подставляя значение $\cos\alpha$, получим $R_2 = y\sqrt{1+y'^2}$ (величина положительная). Таким образом, дифференциальное уравнение, определяющее форму осевого сечения пленки, принимает вид

$$\frac{y''}{1+y'^2} - \frac{1}{y} = 0. \tag{109.29}$$

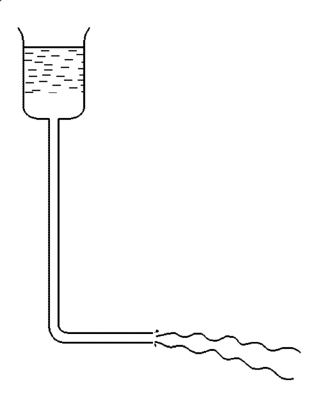
Введем подстановку $y' = \operatorname{sh}\Theta$. Тогда $1 + y'^2 = \operatorname{ch}^2\Theta$, $y = \dfrac{\operatorname{ch}\Theta}{d\Theta/dx}$. Дифференцируя последнее соотношение и принимая во внимание, что $y' = \operatorname{sh}\Theta$, находим $d^2\Theta/dx^2 = 0$, откуда $\Theta = ax + b$, где a и b — постоянные. Они определятся из граничных условий: $y = R$ при $x = \pm h$. Очевидно, $b = 0$, так как ввиду симметрии y должна быть четной функцией от x. Окончательно:

$$y = \frac{1}{a}\operatorname{ch} ax = \frac{1}{2a}\left(e^{ax} + e^{-ax}\right), \tag{109.30}$$

где постоянная a определяется уравнением

$$aR = \operatorname{ch} ah. \tag{109.31}$$

Поверхность пленки получается вращением кривой (109.30) вокруг оси X. Она называется *катеноидом*. Уравнение (109.31) легче всего исследовать и решать графически. Применяя этот метод, нетрудно доказать, что оно имеет решение только при условии $R/h > 1{,}51$. Значит, чтобы между кольцами могла образоваться пленка, необходимо, чтобы расстояние между ними $2h$ не превышало $(2/1{,}51)\,R = 1{,}32\,R$.


Рис. 131

15. Струя жидкости вытекает через трубку в дне сосуда (рис. 131). Поперечное сечение трубки имеет форму эллипса, вытянутого в горизонтальном направлении. Струя принимает форму цепи, звенья которой попеременно то вытянуты, то сплюснуты в горизонтальном направлении. Объяснить явление. Пользуясь соображениями размерности, найти зависимость длины звена l в начальной части струи от плотности жидкости ρ, поверхностного натяжения σ, расстояния h между основанием трубки и уровнем жидкости, а также от ускорения свободного падения g, если поперечное сечение трубки остается неизменным. На наблюдении этого явления основан метод Рэлея измерения поверхностного натяжения жидкостей.

Ответ. $l \sim \sqrt{\rho g h/\sigma}$

16. Мыльный пузырь выдут через цилиндрическую трубку с внутренним радиусом $r = 1$ мм и длиной $l = 10$ см. В тот момент, когда радиус

пузыря достигает значения $R_0 = 10$ см, перестают дуть, и воздух из пузыря начинает выходить через трубку. Через какое время, начиная с этого момента, пузырь исчезнет? Поверхностное натяжение мыльного раствора $\sigma = 50$ дин/см, вязкость воздуха $\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ г/(с · см). Изменением плотности воздуха за время процесса пренебречь.

Ответ. Время t связано с радиусом пузыря соотношением

$$t = \frac{2\eta l}{\sigma r^4}\,(R_0^4 - R^4).$$

Пузырь исчезнет через время

$$t = \frac{2\eta l}{\sigma r^4}\,R_0^4 = 7{,}2 \cdot 10^3 \text{ с} = 2 \text{ ч}.$$

17. На какую величину ΔT температура воздуха внутри мыльного пузыря должна превышать температуру окружающего воздуха T, чтобы пузырь стал подниматься? Радиус пузыря равен r, поверхностное натяжение мыльной пленки σ. Массой пленки можно пренебречь. Учесть, что давление воздуха внутри пузыря мало отличается от атмосферного давления P.

Ответ. $\Delta T > 4\sigma T/Pr$.

§ 110. Капиллярно-гравитационные волны малой амплитуды

1. *Капиллярно-гравитационными волнами называются волны, распространяющиеся по поверхности жидкости под действием сил поверхностного натяжения и силы тяжести.*

Для понимания настоящего параграфа требуется знакомство с некоторыми понятиями, относящимися к учению о волнах, которые будут подробно изложены в третьем томе нашего курса. Читатель, не знакомый с этими понятиями, может пропустить этот параграф без ущерба для понимания дальнейшего. Ограничимся рассмотрением капиллярно-гравитационных *волн малой амплитуды*. Так называются волны, амплитуда которых мала по сравнению с длиной волны. Мы будем также считать жидкость *глубокой*, т. е. рассмотрим случай, когда глубина жидкости значительно больше длины волны.

Найдем выражение для скорости распространения капиллярно-гравитационных волн. Это можно сделать очень просто, если воспользоваться следующим результатом, вытекающим из уравнений гидродинамики несжимаемой жидкости. *В плоской бегущей синусоидальной волне малой амплитуды каждая частица жидкости движется по окружности, расположенной в вертикальной плоскости, проходящей через направление распространения волны.* Радиус окружности r мал по сравнению с длиной волны λ. Он убывает экспоненциально при удалении от поверхности жидкости. Однако знание конкретного закона, по которому происходит такое убывание, для последующих рассуждений не требуется. Существенно только то, что на поверхности жидкости амплитуда колебаний максимальна, а далеко от нее (на расстояниях во много раз больших λ) обращается в нуль.

Если точки поверхности жидкости, расположенные на некоторой прямой, заставить совершать гармоническое колебательное движение, то вдоль поверхности жидкости перпендикулярно к этой прямой побежит капиллярно-гравитационная волна, скорость распространения которой обозначим через c. В неподвижной системе отсчета, как уже сказано, каждая частица жидкости движется по окружности. Рассмотрим явление в системе отсчета,

равномерно движущейся со скоростью c. В этой системе волны будут стоять на месте. Движение частицы будет слагаться из равномерно-поступательного со скоростью c и равномерного вращения по окружности радиуса r. Так как радиус r предполагается малым по сравнению с длиной волны λ, то можно пренебречь горизонтальными колебаниями частицы. Если ось X направить по невозмущенной поверхности жидкости в сторону распространения волны, а ось Z — вертикально вниз, то в указанном приближении движение частицы на поверхности жидкости изобразится уравнениями

$$x = ct, \quad z = r \sin \frac{2\pi ct}{\lambda}. \tag{110.1}$$

Форма траектории найдется отсюда исключением времени t, что дает

$$z = r \sin \frac{2\pi x}{\lambda}. \tag{110.2}$$

Это — синусоида. Частицы, расположенные не на поверхности, а в глубине жидкости, также движутся по синусоидам. Но для них радиус r меньше — он убывает с глубиной.

2. На рис. 132 верхняя синусоида ABC представляет траекторию частицы на поверхности жидкости, а $A'B'C'$ — бесконечно близкой к ней частицы в глубине жидкости. В рассматриваемой системе отсчета течение

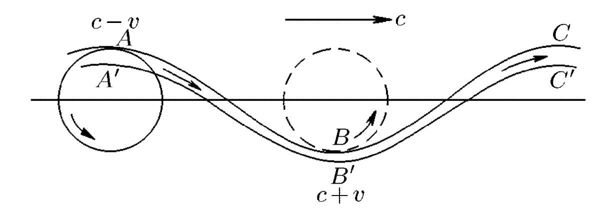


Рис. 132

жидкости стационарно. Пространство между поверхностями ABC и $A'B'C'$ представляет собой трубку тока. Применим к ней уравнение Бернулли. Если v — скорость движения жидкости по окружности, то в точке A, где поступательное и вращательное движения вычитаются, полная скорость жидкости будет $c - v$, а в точке B, где они складываются, $c + v$. Разность высот точек A и B равна $h = 2r$. Поэтому по уравнению Бернулли

$$P_A + \frac{\rho}{2}(c - v)^2 + 2\rho g r = P_B + \frac{\rho}{2}(c + v)^2,$$

или

$$2\rho c v = 2\rho g r + (P_A - P_B). \tag{110.3}$$

Очевидно,

$$v = \frac{2\pi r}{T} = \frac{2\pi r c}{\lambda}. \tag{110.4}$$

Давления жидкости в точках A и B по формуле Лапласа равны соответственно

$$P_A = P_0 + \sigma K, \quad P_B = P_0 - \sigma K, \tag{110.5}$$

где K — абсолютное значение кривизны синусоиды в точке A или B. Поскольку в этих точках первая производная dz/dx равна нулю, для кривизны

K получаем из (110.2)

$$K = \left|\frac{d^2z}{dx^2}\right| = \frac{4\pi^2 r}{\lambda^2}. \tag{110.6}$$

Из (110.3) с учетом (110.4), (110.5) и (110.6) получаем формулу для скорости распространения капиллярно-гравитационных волн:

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}}. \tag{110.7}$$

Заметим, что в теории волн величина c называется *фазовой скоростью*, т. е. скоростью, с которой распространяется фаза волны. Эта скорость зависит от длины волны, т. е. *капиллярно-гравитационные волны обладают дисперсией.*

3. Для длинных волн, когда $g\lambda/2\pi \gg 2\pi\sigma/\rho\lambda$, т. е. $\lambda \gg 2\pi\sqrt{\sigma/\rho g}$, поверхностное натяжение не играет роли, и формула (110.7) переходит в

$$c = \sqrt{g\lambda/2\pi}. \tag{110.8}$$

В этом случае волны называются *гравитационными.*

В другом предельном случае, когда $\lambda \ll 2\pi\sqrt{\sigma/\rho g}$, наоборот, несущественно действие силы тяжести. В этом случае волны называются *капиллярными.* Для их скорости распространения получаем

$$c = \sqrt{2\pi\sigma/\rho\lambda}. \tag{110.9}$$

Наблюдение капиллярных волн дает удобный метод измерения поверхностного натяжения жидкостей. На поверхности жидкости возбуждаются круговые капиллярные волны колебаниями погруженного в нее штифта. Измеряется частота колебаний $\nu = c/\lambda$ и длина волны λ. Поверхностное натяжение рассчитывается по формуле

$$\sigma = \rho\lambda^3\nu^2/2\pi. \tag{110.10}$$

4. В качестве дополнения к настоящему параграфу докажем те следствия уравнений гидродинамики, на которых основывались наши рассуждения. Во-первых, мы исходим из условия сохранения массы жидкости. Если жидкость несжимаемая, то это условие в нашем случае записывается в виде

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{110.11}$$

(уравнение непрерывности). Во-вторых, мы пользуемся уравнением Эйлера для малых колебаний жидкости

$$\rho\,\frac{\partial v}{\partial t} = -\operatorname{grad} P. \tag{110.12}$$

В этих уравнениях скорость рассматривается как функция времени и координат точки пространства, к которой эта скорость относится. В точном уравнении Эйлера в левой части (110.12) должно было бы стоять ускорение частицы dv/dt, а не частная производная $\partial v/\partial t$. Эта частная производная показывает лишь, как меняется во времени скорость различных частиц, проходящих через одну и ту же точку пространства. Для вычисления же ускорения надо было бы сравнивать скорости одной и той же частицы в различные моменты времени (в которые частица занимает различные положения в пространстве). Однако для малых колебаний это различие можно

не принимать во внимание и писать уравнение Эйлера в упрощенной форме (110.12). Переходя к координатной форме записи, получим из (110.12)

$$\rho\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x}, \quad \rho\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z}.$$

Дифференцируя первое уравнение по z, а второе по x, исключим P:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) = 0. \tag{110.13}$$

Допустим теперь, что в жидкости распространяется синусоидальная волна:

$$v_x = v_{0x}(z)\cos(\omega t - kx), \quad v_z = v_{0z}(z)\sin(\omega t - kx + \delta),$$

где ω, k, δ — постоянные. Дифференцируя и подставляя полученные выражения в уравнение (110.11), получим

$$kv_{0x}(z)\sin(\omega t - kx) + \frac{dv_{0z}}{dz}\sin(\omega t - kx + \delta) = 0.$$

Это соотношение должно соблюдаться в любой момент времени, что возможно лишь при выполнении условий $\delta = 0$ и

$$kv_{0x}(z) + \frac{dv_{0z}}{dz} = 0.$$

(Другую возможность: $\delta = \pi$, можно не рассматривать, так как она сводится к предыдущей изменением знака у v_{0z}.) Аналогичным образом из уравнения (110.13) получаем

$$kv_{0z}(z) + \frac{dv_{0x}}{dz} = 0.$$

Сравнивая эти два уравнения, находим

$$v_{0x}\,dv_{0x} = v_{0z}\,dv_{0z}.$$

Отсюда $v_{0x}^2 = v_{0z}^2 + \text{const}$. Постоянная интегрирования здесь равна нулю, так как на дне сосуда, в который налита жидкости, скорость обращается в нуль. Итак, $v_{0x} = v_{0z} \equiv C(z)$, а потому

$$v_x = C(z)\cos(\omega t - kx), \quad v_z = C(z)\sin(\omega t - kx).$$

Интегрируя по времени, находим

$$x - x_0 = \frac{C(z)}{\omega}\sin(\omega t - kx), \quad z - z_0 = -\frac{C(z)}{\omega}\cos(\omega t - kx).$$

Отсюда видно, что траекторией частицы является окружность радиуса $r = C(z)/\omega$.

Глава X

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

§ 111. Фазы и фазовые превращения

1. *Фазой называется макроскопическая физическая однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем.*

Допустим, например, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является *двухфазной*. Она состоит из двух фаз: *жидкой* (вода) и *газообразной* (смесь воздуха с водяными парами). Если бы воздуха не было, то в системе также было бы две фазы: жидкая (вода) и газообразная (водяные пары). Бросим в воду кусочки льда. Система превратится в *трехфазную* и будет состоять из *твердой фазы* (лед), *жидкой* (вода) и *газообразной* (смесь воздуха с водяными парами). Добавим к воде некоторое количество спирта. Число фаз не изменится, так как вода смешивается со спиртом, образуя физически однородную жидкость. Однако если к воде добавить ртуть, то последняя не смешивается с водой, и получится система с *двумя жидкими фазами*: ртутью и водой. Газообразная фаза по-прежнему будет одна; она состоит из смеси воздуха, паров воды и паров ртути. Бросив в воду кусочки поваренной соли, получим систему с *двумя твердыми фазами*: льдом и твердой поваренной солью. При подсчете числа фаз не имеет значения, является та или иная фаза единым телом или состоит из нескольких частей, отделенных одна от другой. Так, капельки тумана в воздухе образуют вместе с ним двухфазную систему, состоящую из жидкой фазы (вода) и газообразной фазы (смесь воздуха с водяными парами). *В системе может быть несколько твердых или жидких фаз. Но она не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой.*

2. Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в *равновесии*. Последнее включает в себя *механическое* и *тепловое равновесия*. Для теплового равновесия необходимо, чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру. Необходимым условием механического равновесия является равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Впрочем, последнее условие строго справедливо только в случае плоских границ

раздела. В случае границ оно нарушается действием сил поверхностного натяжения. Так, на поверхности раздела жидкости и ее пара при равновесии существует разность давлений $P_2 - P_1 = \sigma K$, где $K = 1/R_1 + 1/R_2$ — средняя кривизна этой поверхности (см. § 109). Сначала мы будем пренебрегать кривизной поверхностей раздела фаз, предполагая, что они либо плоские, либо их кривизна мала. Влияние кривизны будет учтено особо.

Равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться друг в друга. Такие превращения называются *фазовыми превращениями*. При фазовых превращениях одни фазы растут другие уменьшаются и даже могут совсем исчезнуть. Состояние равновесия характеризуется тем, что массы всех фаз системы остаются неизменными. Следовательно, должно быть выполнено еще одно необходимое условие равновесия — *равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз*. Это основное условие в учении о равновесии фаз и фазовых превращениях.

3. Примерами фазовых превращений могут служить изменения *агрегатного состояния вещества*. Под агрегатными состояниями понимают твердое, жидкое и газообразное состояния вещества. Твердое и жидкое состояния называются *конденсированными*. *Испарением*, или *парообразованием*, в широком смысле слова называют переход вещества из конденсированного состояния в газообразное. Обратный переход называется *конденсацией*. В узком смысле испарение есть переход вещества из жидкого состояния в газообразное. Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное называется *сублимацией* или *возгонкой*. Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный переход из жидкого состояния в твердое — *затвердеванием* или *кристаллизацией*.

Хорошо известным примером сублимации является превращение льда в пар — мокрое белье высыхает на морозе. Приведем другой пример. Поместим кристаллики йода в стеклянную колбу и нагреем их на спиртовой или газовой горелке. Плавления не наблюдается. Однако в колбе появятся фиолетовые пары йода, получившиеся в результате его сублимации. При охлаждении пары йода, соприкасаясь с холодными стенками колбы кристаллизуются и оседают на них в виде маленьких кристалликов.

Твердое состояние вещества может реализоваться в различных *кристаллических модификациях*. Это явление называется *полиморфизмом*. Например, твердый углерод может существовать в виде графита или алмаза, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой. Существует несколько разновидностей льда, т. е. твердой воды. Твердое железо может существовать в четырех различных модификациях (α-, β-, γ- и δ-железо). Некоторые жидкости могут также существовать в виде различных модификаций (жидкие кристаллы, жидкие гелий I и гелий II). При изменении температуры и давления

модификации могут превращаться в другие. Такие превращения относятся также к числу фазовых превращений. Превращение вещества из одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением.*

Приведем примеры полиморфных превращений. Возьмем пробирку с двуйодистой ртутью (HgI_2). При комнатной температуре это порошок красного цвета. При нагревании до 126 °С он превращается в кристаллики желтого цвета. При охлаждении происходит обратное превращение. При температуре 253 °С желтая модификация плавится, превращаясь в красновато-бурую жидкость.

Другим примером может служить превращение α-железа в γ-железо. Берется длинная горизонтально натянутая железная проволока, один конец которой закрепляется неподвижно, а другой конец перекидывается через неподвижный блок. К свободному концу подвешивается груз, чтобы проволока была в натянутом состоянии. К блоку прикреплена стрелка, по вращению которой можно судить об удлинении или укорочении проволоки. Проволока нагревается электрическим током до красного каления. При некоторой температуре происходит превращение α-железа в γ-железо. Однако это превращение заметить трудно. Легче наблюдать обратное превращение. Раскаленная проволока остывает и укорачивается. Но в некоторый момент внезапно снова происходит ее удлинение. В этот момент γ-железо опять превращается в α-железо. При этом на мгновение проволока начинает светиться ярче, что объясняется выделением теплоты перехода.

4. Рассмотрим еще простейший пример фазовых превращений — испарение и конденсацию. На этом примере лучше всего уяснить смысл равновесия между фазами. Допустим, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса жидкости, над которой находится ее пар. Объем сосуда остается неизменным, а температура поддерживается постоянной. Молекулы вещества совершают движение и все время пересекают границу раздела между жидкостью и паром. Происходит непрерывный обмен молекулами между этими двумя фазами. Если из жидкости в пар переходит больше молекул, чем из пара в жидкость, то количество жидкости уменьшается, т. е. идет процесс испарения. Тогда говорят, что пар над жидкостью *ненасыщенный*, или *перегретый*. Если, наоборот, число молекул, переходящих из пара в жидкость, превышает число молекул, переходящих в обратном направлении, то пар конденсируется в жидкость. В этом случае пар называется *пересыщенным*. Наконец, когда число молекул, переходящих из жидкости в пар, равно числу молекул, переходящих за то же время из пара в жидкость, наступает состояние *динамического*, или *статистического*, *равновесия*, в котором количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным. Это и есть состояние фазового равновесия. Вообще, *фазовое равновесие между любыми фазами 1 и 2 не есть статическое состояние, в котором полностью прекратились фазовые превращения, а характеризуется равенством средних скоростей двух взаимно противоположных процессов: превращения фазы 1 в фазу 2 и обратного превращения фазы 2 в фазу 1.* При равновесии эти противоположные процессы взаимно компенсируют друг друга, как того требует принцип детального равновесия. Благодаря этому количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным.

§ 112. Условие равновесия фаз химически однородного вещества

1. В этой главе мы ограничимся рассмотрением фазовых превращений только *химически однородных веществ*. Фазовые превращения в растворах и смесях будут рассмотрены в следующей главе. Условие равновесия фаз можно получить из теорем термодинамики. Как уже говорилось выше, при равновесии системы температуры и давления всех ее фаз одинаковы. Если их поддерживать постоянными, то термодинамический потенциал системы может только убывать (см. § 50). При равновесии он принимает минимальное значение. Этим положением мы и воспользуемся для вывода условия равновесия фаз.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, которые могут превращаться друг в друга. Пусть m_1 — масса первой, а m_2 — масса второй фазы. Обозначим через φ_1 и φ_2 *удельные термодинамические потенциалы* вещества в этих фазах. Термодинамический потенциал всей системы представится в виде $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$. Пусть давление и температура системы поддерживаются постоянными. Тогда при фазовых превращениях величины φ_1 и φ_2 не будут изменяться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Не будет, разумеется, изменяться и полная масса вещества $m = m_1 + m_2$. Могут изменяться только массы m_1 и m_2. И эти изменения должны происходить в таком направлении, чтобы термодинамический потенциал Φ принял наименьшее значение, возможное в рассматриваемых условиях. Если $\varphi_1 > \varphi_2$, то всякое превращение фазы 1 в фазу 2 сопровождается уменьшением Φ. Это превращение и будет происходить, пока вся фаза 1 не перейдет в более устойчивую фазу 2. Тогда система сделается однофазной, а ее термодинамический потенциал достигнет минимального значение $m\varphi_2$. Наоборот, если $\varphi_1 < \varphi_2$, то фаза 2 в конце концов превратится в фазу 1. Только при условии

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \tag{112.1}$$

фазы будут находиться в равновесии друг с другом. Таким образом, *условием равновесия фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов.*

Внутренняя энергия U и энтропия S тела определены с точностью до произвольных аддитивных постоянных. Поэтому термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + PV$ и его удельное значение $\varphi(P, T)$ определены с точностью до произвольной линейной функции температуры. Возникающая благодаря этому неоднозначность должна быть исключена из условия (112.1). Для этого достаточно условиться определять удельные термодинамические потенциалы $\varphi_1(P, T)$ и $\varphi_2(P, T)$ путем интегрирования выражения: $d\varphi = -s\,dT + v\,dP$, исходя из *одного и того же состояния*. Смысл условия (112.1) состоит в том, что *при любых фазовых превращениях величина удельного термодинамического потенциала всегда изменяется непрерывно.* В этом отношении он отличается от других физических величин — удельного объема,

удельной энтропии и теплоемкости, диэлектрической и магнитной проницаемостей, электрической проводимости и пр., которые при фазовых превращениях, как правило, меняются скачкообразно.

2. Применим условие (112.1) к процессам превращения жидкости в пар и обратно. Возьмем какую-либо изотерму вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, при температуре ниже критической (рис. 133 *а*). Жирные ветви изотермы EG и LD изображают

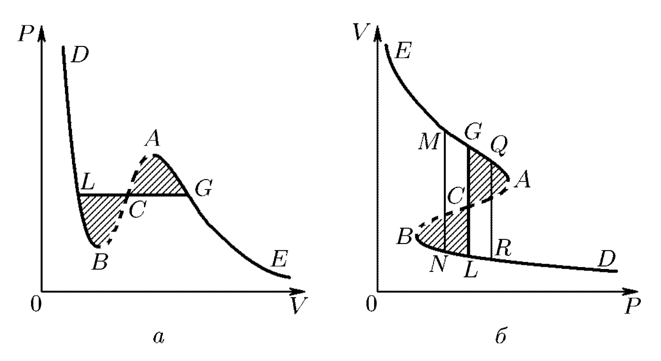


Рис. 133

устойчивые состояния вещества: газообразное и жидкое. Участок GA соответствует перенасыщенному пару, участок LB — перегретой жидкости. Они изображены тонкими сплошными линиями. Штриховой линией представлена ветвь ACB, точки которой изображают *абсолютно неустойчивые* состояния вещества. Жирный горизонтальный участок LCG представляет изотерму вещества в двухфазном состоянии. Положение всех этих участков было определено в § 101. То же самое, и притом более полно, можно сделать с помощью условия (112.1). Когда точка, изображающая состояние вещества, перемещается вдоль изотермы, то ввиду постоянства температуры ($dT = 0$) для изменения удельного термодинамического потенциала можно написать

$$d\varphi = v\,dP, \quad \varphi = \int v\,dP. \tag{112.2}$$

Поскольку независимой переменной теперь является P, удобнее повернуть координатные оси так, чтобы ось давлений стала горизонтальной, а ось объемов — вертикальной (рис. 133 *б*). Исследуем изменение функции $\varphi(P, T)$ при перемещении изображающей точки вдоль теоретической изотермы $EACBD$ (рис. 133 *а*). На участке EA дифференциал dP положителен, а потому потенциал φ возрастает. На участке ACB dP меняет знак, а φ начинает убывать. При дальнейшем изменении состояния вещества вдоль изотермы BD потенциал φ снова начинает монотонно возрастать. Величина φ будет проходить через те же значения, которые она принимала раньше на ветви AE. Отсюда следует, что существует такая изобара GL, в точках которой L и G значения

удельного термодинамического потенциала φ одинаковы: $\varphi_G = \varphi_L$. Следовательно, $\int_{GACBL} v\,dP = 0$, или

$$\int\limits_{GAC} v\,dP = \int\limits_{LBC} v\,dP.$$

Это значит, что площади $GACG$ и $CBLC$, заштрихованные на рис. 133, одинаковы. Проведем далее изобары MN и QR левее и правее изобары GL. Тогда

$$\varphi_M = \varphi_G - \int\limits_{P_M}^{P_G} v_{\text{п}}\,dP, \quad \varphi_N = \varphi_L - \int\limits_{P_N}^{P_L} v_{\text{ж}}\,dP,$$

где $v_{\text{п}}$ — удельный объем пара, а $v_{\text{ж}}$ — жидкости. Так как $\varphi_G = \varphi_L$, $v_{\text{п}} > v_{\text{ж}}$, а пределы интегрирования одни и те же, то $\varphi_M < \varphi_N$. Так же доказывается, что $\varphi_R < \varphi_G$.

Итак, удельный термодинамический потенциал газа на ветви изотермы EG меньше соответствующего удельного термодинамического потенциала жидкости на ветви BL. Поэтому из двух возможных состояний M и N, в которых вещество может существовать при заданных температуре и давлении, газообразное состояние M является более устойчивым. Оно и реализуется в действительности. Наоборот, на ветви LD жидкость имеет меньший удельный термодинамический потенциал, чем газ на участке изотермы GA. Из двух возможных состояний вещества R и Q, в которых давления и температуры одинаковы, жидкое состояние R здесь более устойчиво, чем газообразное Q. Если жидкость и газ в таких состояниях граничат между собой, то газ будет конденсироваться в жидкость, пока все вещество не окажется в жидком состоянии. В точках G и L удельные термодинамические потенциалы газа и жидкости одинаковы. Поэтому состояния G и L одинаково устойчивы. Газ в состоянии G и жидкость в состоянии L находятся в фазовом равновесии друг с другом. Такой газ является насыщенным паром этой жидкости.

Таким образом, мы снова пришли к правилу Максвелла, полученному в § 101 непосредственно из равенства Клаузиуса. Однако новый подход позволяет не только указать положение равновесной изобары LG, но и понять, почему именно в точках L и G должно происходить фазовое превращение. При таком подходе можно было бы найти положение равновесной изобары LG и в том случае, когда изотерма состоит из двух изолированных ветвей DB и AE, не связанных между собой промежуточной кривой ACB (см. рис. 99). Разумеется, в этом случае правило Максвелла теряет смысл, а равновесная изобара LG должна быть определена из условия $\varphi_L = \varphi_G$. Однако для объяснения возможности существования метастабильных состояний — перенасыщенного пара и перегретой жидкости (участки GA и LB изотермы) —

изложенные соображения недостаточны. Этот вопрос подробно разобран в § 119.

ЗАДАЧИ

1. В толстостенном закрытом сосуде помещен кусок льда, над которым находится насыщенный водяной пар. В сосуд можно нагнетать воздух до высокого давления. На сколько надо повысить давление воздуха в сосуде, чтобы давление насыщенного пара над льдом повысилось на один процент, если температура ($T = 250$ К) поддерживается постоянной? Удельный объем льда $v_л = 1{,}1$ см^3/г.

Решение. Изотермическое увеличение внешнего давления на ΔP увеличивает удельный термодинамический потенциал льда на $\Delta\varphi_л = v_л \Delta P$, причем сжимаемостью льда можно пренебречь. Чтобы равновесие не нарушалось, на столько же должен возрасти удельный термодинамический потенциал пара. Но для пара $\Delta\varphi_п = v_п \Delta P_п = \dfrac{PT}{\mu}\dfrac{\Delta P_п}{P_п}$. Приравнивая оба выражения, получим

$$\Delta P = \frac{PT}{\mu v_л}\frac{\Delta P_п}{P_п} = 10{,}5 \text{ атм}.$$

2. В цилиндре под поршнем помещена вода, над которой находится смесь воздуха и насыщенных водяных паров. Начальное давление на поршень равно атмосферному (1 атм). Затем давление на поршень увеличивают в два раза. На сколько процентов изменится давление насыщенного водяного пара в цилиндре, если температура ($T = 300$ К) сохраняется неизменной?

Ответ. $\dfrac{\Delta P_п}{P_п} = \dfrac{\mu v_ж}{RT}\Delta P = 0{,}08\,\%$.

§ 113. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Испарение и конденсация. Плавление и кристаллизация

1. Перейдем к рассмотрению дальнейших следствий уравнения (112.1), выражающего условие равновесия фаз. Ради определенности будем иметь в виду процессы испарения и конденсации. Однако основные результаты, которые мы получим, без всяких изменений применимы и к другим фазовым превращениям. Состояние вещества будем изображать точкой на плоскости TP (рис. 134). Каждая точка этой плоскости соответствует однородному (однофазному) состоянию вещества — либо жидкости, либо ее пару. Исключение составляют точки линии DK. Это — линия, представляемая уравнением (112.1). На линии DK удельные термодинамические потенциалы жидкости и пара одинаковы, здесь эти фазы находятся в равновесии друг с другом. Каждая точка линии

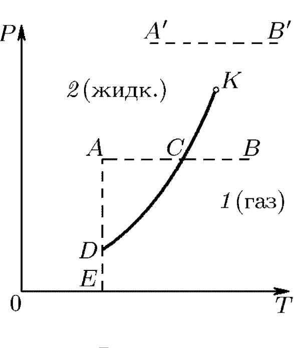


Рис. 134

DK изображает либо жидкость, либо ее пар, либо смесь этих фаз в любых пропорциях. Если решить уравнение (112.1) относительно P, то уравнение кривой DK представится в виде

$$P = P(T).$$

Это уравнение дает зависимость давления насыщенного пара от температуры. Кривая DK называется *кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара* или *кривой испарения*.

2. Пересечем кривую испарения горизонтальной прямой, т. е. изобарой AB. Пусть давление на изобаре AB меньше критического. В точке A вещество находится в жидком состоянии. Действительно, здесь давление $P = EA$ выше давления насыщенного пара $P = ED$ при той же температуре. Под таким давлением пар существовать не может. Он сконденсируется в жидкость. При нагревании жидкости под постоянным давлением изображающая точка перемещается вправо. В точке C пересечения изобары AB с кривой испарения DK начнется испарение жидкости. Во все время испарения температура жидкости и ее насыщенного пара будет оставаться неизменной. Когда вся жидкость испарится, изображающая точка при дальнейшем нагревании будет перемещаться по изобаре вдоль отрезка CB — этому соответствует нагревание пара при постоянном давлении. Следовательно, точки, лежащие левее кривой испарения DK, изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее этой кривой, — газообразное состояние. Допустим теперь, что давление на изобаре выше критического, т. е. изобара $A'B'$ проходит выше критической точки K. Тогда при изобарическом нагревании или охлаждении никаких превращений жидкости в пар или обратно не произойдет. Поэтому кривая испарения DK должна оканчиваться сверху в критической точке K. В этом можно убедиться также, проведя вертикальные прямые, т. е. изотермы. Если изотерма пересекает кривую dK, то соответствующий изотермический процесс сопровождается превращениями жидкости в пар или обратно. В этом случае температура ниже критической. Если же температура выше критической, то изотерма не может пересечь кривую испарения. Значит, последняя должна оканчиваться в какой-то точке, именно в критической точке K, причем рассматриваемая изотерма проходит правее этой точки.

Следствием обрыва кривой испарения в критической точке является непрерывность жидкого и газообразного состояний вещества. Действительно, из произвольной начальной точки A можно перейти в произвольную конечную точку B так, чтобы при переходе пересечь кривую испарения. Тогда произойдет фазовое превращение. Но можно перейти в то же конечное состояние, обойдя критическую точку K без пересечения кривой испарения DK. Тогда не наступит никаких фазовых превращений. Вещество все время останется физически однородным, а его свойства будут меняться непрерывно.

3. Найдем наклон кривой испарения. Для этого вычислим производную давления насыщенного пара по температуре dP/dT. При

смещении вдоль кривой испарения (112.1) $d\varphi_1 = d\varphi_2$. Так как $d\varphi = -s\,dT + v\,dP$, то это соотношение можно записать в виде

$$v_1\,dP - s_1\,dT = v_2\,dP - s_2\,dT,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \tag{113.1}$$

где s_1, v_1; s_2, v_2 — удельные энтропии и удельные объемы пара и жидкости. Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются скачкообразными изменениями энтропии. Это означает, что при таких превращениях поглощается или выделяется теплота. Например, при переходе единицы массы вещества из газообразного состояния *1* в жидкое *2* выделяется теплота

$$q = T(s_1 - s_2).$$

При обратном переходе из жидкого состояния *2* в газообразное *1* такая же теплота поглощается. Предполагается, что переход совершается квазистатически при постоянной температуре, а следовательно, и при постоянном давлении. Теплота q называется *удельной теплотой испарения*. В общем случае она называется *удельной теплотой фазового превращения*. Например, говорят о *теплоте плавления*, *теплоте возгонки* и пр. Смысл этих терминов не требует пояснений. Если теплоту испарения q ввести в уравнение (113.1), то получится

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \tag{113.2}$$

Это важное соотношение называется *уравнением Клапейрона–Клаузиуса.*

Почему для испарения жидкости требуется затрата теплоты — это легко понять с молекулярной точки зрения. Скорости молекул жидкости распределены по закону Максвелла. Вылететь из жидкости в окружающее пространство могут только наиболее быстрые молекулы, так как лишь они в состоянии преодолеть силы притяжения, действующие в поверхностном слое жидкости. Проходя через поверхностный слой, молекулы замедляются, так что температура пара оказывается равной температуре жидкости (см. § 77, п. 7). В результате ухода быстрых молекул жидкость охлаждается. Для поддержания ее температуры постоянной требуется подвод теплоты. Естественно ожидать, что теплота перехода должна наблюдаться и в других фазовых превращениях, хотя механизм явления здесь не столь прост, как в случае испарения.

4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса легко также получить методом циклов. Проведем цикл Карно с двухфазной системой, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара. Так как давление насыщенного пара однозначно определяется его температурой, то для такой системы изотерма $T = \mathrm{const}$ является в то же время изобарой $P = \mathrm{const}$. На диаграмме VP изотермы изображаются горизонтальными прямыми.

Пусть начальное состояние двухфазной системы изображается точкой *1* (рис. 135). Приведя систему в тепловой контакт с нагревателем, будем квазистатически подводить к ней теплоту. Жидкость начнет испаряться, а система совершать работу, например поднимая нагруженный поршень. Когда испарится единица массы жидкости, устраним тепловой контакт и адиабатически изолируем систему. После этого заставим ее расширяться по бесконечно короткой адиабате *23*, пока температура системы не сравняется с температурой холодильника T_2. В качестве холодильника возьмем тепловой резервуар, температура которого T_2 бесконечно мало отличается от температуры нагревателя T_1. Из состояния *3* вернем систему по изотерме *34* и адиабате *41* в исходное состояние *1*. В результате система совершит бесконечно малый цикл Карно. Количество теплоты, полученное системой от нагревателя $Q_1 = q$. На изотерме *12* система совершила положительную работу $A_1 = P(T_1)(v_1 - v_2)$, так как ее объем увеличился на $v_1 - v_2$, а на изотерме *34* — отрицательную, $A_2 = -P(T_2)\,(v_1 - v_2)$. Работой на адиабатах *23* и *41* можно пренебречь, как величиной более высокого порядка малости. Полная работа системы

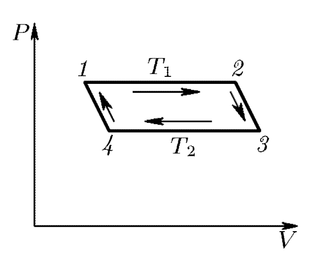


Рис. 135

$$A = A_1 + A_2 = (v_1 - v_2)[P(T_1) - P(T_2)] = \frac{dP}{dT}(v_1 - v_2)(T_1 - T_2).$$

По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда значения A и Q_1 и заменяя T_1 на T, получим уравнение (113.2).

5. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса, как ясно из его вывода, справедливо не только для испарения, но и для других фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, например для плавления, сублимации и пр. В случае плавления, например, можно написать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}, \qquad (113.3)$$

где q_{23} — удельная теплота плавления, v_2 и v_3 — удельные объемы жидкой и твердой фаз, T — температура плавления при давлении P, величина q_{23} существенно положительна. Поэтому если $v_2 > v_3$, то $dP/dT > 0$. Это значит, что с повышением давления точка плавления повышается. Если же $v_2 < v_3$, то $dP/dT < 0$, т. е. при увеличении давления температура плавления понижается. Последний случай имеет место для воды. Разность удельных объемов льда и воды при 0 °C равна приблизительно

$$v_3 - v_2 = 9{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{см}^3/\text{г}.$$

Теплота плавления

$$q = 80 \text{ кал/г} = 3{,}35 \cdot 10^9 \text{ эрг/г}.$$

Используя эти данные, получаем

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{3{,}35 \cdot 10^9}{273 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-2}} = -1{,}35 \cdot 10^8 \text{ дин/(см}^2 \cdot \text{К)} = 134 \text{ атм/К}.$$

Отсюда видно, что с увеличением давления на одну атмосферу точка плавления льда понижается приблизительно на 0,0075 градуса. Дьюар опытным путем нашел 0,0072 К/атм, что хорошо согласуется с вычисленным значением.

Если на брусок льда, лежащий своими концами на неподвижных опорах, накинуть прополочную петлю и к ней тяжелый груз, то лед под проволокой начинает плавиться. Вода выдавливается из-под проволоки и замерзает на ней. Проволока постепенно проходит через брусок, однако брусок остается неразрезанным.

ЗАДАЧИ

1. В закрытом сосуде при 0 °С находится моль (18 г) воды. Какое требуется количество теплоты Q, чтобы повысить температуру системы до 100 °С, если объем сосуда таков, что при этом вся вода превращается в насыщенный пар? Теплота испарения воды при 100 °С и постоянном давлении $q = 539$ кал/г. Упругостью насыщенного пара при 0 °С и теплоемкостью стенок сосуда пренебречь. Пренебречь также объемом воды по сравнению с объемом насыщенного пара.

Решение. Объем системы не меняется, а, следовательно, работа не производится. Поэтому Q равно изменению внутренней энергии системы и не зависит от способа перехода ее из начального в конечное состояние. Произведем этот переход в два этапа. 1) Введем твердую подвижную перегородку (с бесконечно малой теплоемкостью) между жидкостью и паром и нагреем систему до 100 °С. Работой расширения жидкости можно пренебречь. Вся система в целом, как сказано выше, работы не производит. Поэтому на этом этапе надо подвести теплоту $Q_1 = 18 \cdot 100 = 1800$ кал. 2) Перемещая перегородку при постоянной температуре, превратим всю воду в насыщенный пар. Работа по перемещению перегородки будет равна нулю, так как давления по обе стороны ее одинаковы. На этом этапе надо подвести теплоту $Q_2 = U_п - U_ж$, где $U_п$ и $U_ж$ — внутренние энергии пара и жидкости при 100 °С. По первому началу термодинамики $q_{мол} = U_п - U_ж + A$, где $q_{мол} = 18q = 9700$ кал/моль — молярная теплота испарения жидкости, а A — работа против постоянного внешнего давления ($A = PV_п \approx RT = 1{,}98 \cdot 373 = 739$ кал/моль). Таким образом, $Q_2 = U_п - U_ж = q_{мол} - A = 8960$ кал/моль, $Q = Q_1 + Q_2 = 1800 + 8960 = 10760$ кал/моль.

2. При 0 °С упругость водяного пара над льдом равна 4,58 мм рт. ст. Теплота плавления льда при 0 °С 80 кал/г, теплота испарения воды при той же температуре 596 кал/г. Найти упругость пара над льдом при температуре $t = -1$ °С.

Ответ. 4,20 мм рт. ст.

3. В следующей таблице приведены давления насыщенных паров азота при трех температурах. Пользуясь ими, вычислить удельную теплоту испарения q жидкого азота при температуре $t = -196$ °С. Считать, что газообразный азот вплоть до температуры конденсации подчиняется уравнению

Клапейрона. Удельным объемом жидкого азота по сравнению с газообразным пренебречь.

t, °C	P, мм рт. ст
−195	833
−196	741
−197	657

Ответ. $q = \dfrac{RT^2}{\mu}\left(\dfrac{1}{P}\dfrac{dP}{dT}\right) = 50$ кал/г.

4. В закрытом сосуде объемом 5 л находится 1 кг воды при температуре $T = 373$ К. Пространство над водой занято насыщенным паром (воздух выкачан). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры на $\Delta T = 1$ К.

Ответ. Если пренебречь изменением объема пара V при нагревании на ΔT, то $\Delta m = \dfrac{\mu V P}{RT^2}\left(\dfrac{q\mu}{RT} - 1\right)\Delta T = 0{,}075$ г.

5. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре 0 °C и атмосферном давлении. Как изменится температура льда, если его адиабатически сжать до давления $P = 100$ атм? Какая доля льда $\Delta m/m$ при этом расплавится? Удельный объем воды $v_в = 1$ см^3/г, льда $v_л = 1{,}09$ см^3/г. Теплоемкости воды и льда связаны соотношением $c_л \approx 0{,}6 c_в$.

Ответ. $\Delta T \approx \dfrac{PT}{q}(v_в - v_л) = -0{,}72\,°\text{C}$, $\dfrac{\Delta m}{m} = -c_л\dfrac{\Delta T}{q} = 0{,}0054$.

6. Найти выражение для молярной теплоты испарения жидкости при постоянной температуре T под давлением ее насыщенного пара в предположении, что жидкость и пар подчиняются уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

Ответ. $q_{мол} = V_п\left(\dfrac{RT}{V_п - b} - \dfrac{2a}{V_п^2}\right) - V_ж\left(\dfrac{RT}{V_ж - b} - \dfrac{2a}{V_ж^2}\right)$, где $V_п$ и $V_ж$ — молярные объемы пара и жидкости.

7. Показать, что вблизи абсолютного нуля касательная к кривой плавления $P = P(T)$ на диаграмме (P, T) становится горизонтальной. Точнее, $\lim\limits_{T\to 0}\dfrac{dP}{dT} = 0$. Это утверждение справедливо, когда удельные объемы твердой и жидкой фаз различны. Конкретно речь может идти о гелии II — единственном веществе, которое может оставаться жидким вплоть до абсолютного нуля температур (см. рис. 139).

Решение. Из теоремы Нернста следует, что $q = 0$. Дальнейшее вытекает из уравнения (113.2).

§ 114. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

1. Если известны как функции температуры удельная теплота испарения q и удельные объемы v_1 и v_2, то уравнение (113.2) можно проинтегрировать и найти в явном виде зависимость давления насыщенного пара от температуры. В самом грубом приближении можно считать, что величина q не зависит от температуры, а удельным

объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара можно пренебречь. Кроме того, можно считать, что к пару применимо уравнение состояния Клапейрона–Менделеева $Pv = RT/\mu$. (Мы опустили индекс 1 у v). Эти упрощения допустимы, если интервал изменения температуры не слишком широк [1]. В принятом приближении уравнение (113.2) перейдет в

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv} = \frac{\mu q}{RT^2} P, \tag{114.1}$$

или

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрируя его, получим

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + C.$$

Постоянную интегрирования C можно найти, если известно давление насыщенного пара P_0 при какой-либо одной температуре T_0. При этой температуре

$$\ln P_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + C.$$

Исключая постоянную C, получим

$$P = P_0 \exp \frac{\mu q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right). \tag{114.3}$$

2. Для воды при нормальном атмосферном давлении температура кипения $T = 373$ К, теплота парообразования $q = 539$ кал/(г $\cdot$ К). Подставляя в формулу (114.1) $R = 1{,}9858$ кал/(моль $\cdot$ К), $\mu = 18$ г/моль, получим

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{18 \cdot 539}{1{,}986 \cdot 373^2} = 0{,}03521 \text{ К}^{-1}.$$

Отсюда следует, что при нагревании на один градус давление насыщенного водяного пара возрастает на 0,0351 атм, или 27 мм рт. ст.

Часть теплоты испарения q идет на приращение внутренней энергии системы, другая часть — на производство внешней работы A. Последняя, очевидно, $A = P(v_1 - v_2)$ или $A = Pv \approx RT/\mu$, если пренебречь удельным объемом жидкости, а водяной пар считать идеальным газом. Для отношения работы A ко всей теплоте испарения q получаем

$$\frac{A}{q} = \frac{RT}{\mu q} = 0{,}076.$$

Таким образом, на внешнюю работу тратится лишь очень небольшая часть теплоты испарения.

3. Более точную формулу давления насыщенного пара можно получить, если учесть зависимость удельной теплоты парообразования от температуры. Как уже сказано, величина q слагается из двух частей. Первая часть есть

[1] Однако вблизи критической температуры оба допущения даже приблизительно не соответствуют действительности.

разность удельных внутренних энергий пара и жидкости $u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}$. Вторая часть есть работа против внешнего давления и равна $P(v^{\text{п}} - v^{\text{ж}})$. Таким образом,

$$q = (u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}) + P(v^{\text{п}} - v^{\text{ж}}). \qquad (114.4)$$

Пренебрежем удельным объемом жидкости и будем считать, что пар подчиняется уравнению Клапейрона. В этом приближении

$$q = (u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}) + \frac{RT}{\mu}.$$

В частности, при какой-то фиксированной температуре $T = T_1$

$$q_1 = q(T_1) = (u_1^{\text{п}} - u_1^{\text{ж}}) + \frac{RT_1}{\mu}.$$

Внутренняя энергия пара, поскольку он считается идеальным газом, зависит только от температуры, а потому

$$u^{\text{п}} = u_1^{\text{п}} + \int_{T_1}^{T} c_v^{\text{п}}(T)\,dT.$$

Если пренебречь работой расширения жидкости при нагревании, то

$$u^{\text{ж}} = u_1^{\text{ж}} + \int_{T_1}^{T} c^{\text{ж}}(T)\,dT,$$

где $c^{\text{ж}}$ — удельная теплоемкость жидкости под давлением своих насыщенных паров (практически она равна теплоемкости жидкости при постоянном давлении). Считая в температурном интервале (T_1, T) величины $c_v^{\text{п}}$ и $c^{\text{ж}}$ постоянными и воспользовавшись для пара соотношением Майера $c_v^{\text{п}} + R/\mu = c_P^{\text{п}}$, получим

$$q = q_1 + (c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}})T_1 - (c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}})T.$$

Подставляя это значение в формулу (113.4) и пренебрегая удельным объемом v_2, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_1 + (c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}})T_1}{RT^2}\,\mu - \frac{c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}}}{RT}\,\mu,$$

а после интегрирования

$$\ln P = -\mu\,\frac{q_1 + (c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}})T_1}{RT} - \mu\,\frac{c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}}}{R}\,\ln T + A.$$

Таким образом,

$$\ln P = A - \frac{B}{T} - C\ln T, \qquad (114.5)$$

где A, B, C — постоянные. Это уравнение было получено Кирхгофом и широко используется для обработки экспериментальных данных.

4. К формуле, аналогичной (114.5), приводят и простые молекулярно-кинетические соображения. Молекула пара обладает большей потенциальной энергией, чем молекула жидкости. Пусть b означает работу, которую надо затратить против молекулярных сил, чтобы перевести молекулу из области, занятой жидкостью, в область занятую паром. По формуле Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{b}{kT}\right),$$

где n — концентрация молекул пара, а n_0 — концентрация молекул жидкости. Примем, что величина b не зависит от температуры. (Только в этом случае формула Больцмана строго справедлива.) Кроме того, пренебрежем работой расширения RT/μ по сравнению с приращением внутренней энергии $u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}$. Тогда

$$b = \frac{u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}}{N}\,\mu = \frac{q\mu}{N}, \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu q}{NkT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{\mu q}{RT}\right).$$

Для давления насыщенного пара получаем

$$P = nkT = n_0 kT \exp\left(-\frac{\mu q}{RT}\right),$$

откуда

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + \ln T + \text{const}. \qquad (114.6)$$

Логарифм T есть медленно меняющаяся функция температуры. Если ее заменить постоянной, то (114.6) перейдет в формулу (114.3).

ЗАДАЧИ

1. В закрытом сосуде при температуре $t = 20\,^\circ$C находится влажный воздух с относительной влажностью $f = 80\,\%$. На сколько градусов надо понизить температуру стенок сосуда, чтобы на них начала выпадать роса? Удельная теплота парообразования воды при $20\,^\circ$C $q = 600$ кал/г. Водяной пар рассматривать как идеальный газ.

Решение. Для приближенной оценки в уравнении (114.1) заменим производную dP/dT отношением конечных приращений. Получим

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{\mu q P_1},$$

где P_1 и P_2 — давления насыщенного пара при температурах T_1 и T_2. Давление пара в воздухе при температуре T_1 и относительной влажности f будет fP_1, а потому $P_2 = (T_2/T_1) f P_1$. Подставляя эти значения в предыдущее соотношение, найдем

$$T_2 - T_1 = \frac{f - 1}{\mu q - fRT_1}\, RT_1^2 = -3{,}3 \text{ K}.$$

Для нахождения более точного решения из формулы (114.2) получаем

$$\ln \frac{fT_2}{T_1} = \frac{\mu q}{RT_1 T_2}\,(T_2 - T_1).$$

Подставляя числовые значения и переходя к десятичным логарифмам, преобразуем это уравнение к виду

$$T_2 - T_1 = 0{,}124\, T_2 \ln \frac{fT_2}{T_1}. \qquad (\text{A})$$

Для решения уравнения применяем метод последовательных приближений. В нулевом приближении полагаем $T_2 - T_1$. Пользуясь этим, находим первое приближение:

$$T_2 - T_1 = 0{,}124\, T_1 \lg f = -3{,}52 \text{ K}.$$

Вычислив отсюда T_2 и подставив в правую часть уравнения (A), найдем второе приближение: $T_2 - T_1 = -3{,}66705$ K. Поступая так дальше, получим

третье приближение: $T_2 - T_1 = 3{,}67313$ К, четвертое приближение: $T_2 - T_1 = -3{,}67360$ К. С точностью до трех значащих цифр $T_2 - T_1 = -3{,}67$ К. Таким образом, замена производной dP/dT отношением конечных приращений приводит к погрешности около 10 %.

2. В следующей таблице приведены значения (в мм рт. ст.) давления насыщенных паров над водой и льдом при трех температурах. Используя эти данные, вычислить удельную теплоту замерзания воды q_{23} при 0 °С.

Решение. Пренебрегая разностью значений q_{23}, q_{13}, и q_{12} в тройной точке и в точке $t = 0$ °С, $P = 1$ атм, можем написать $q_{23} = q_{13} - q_{12}$ и далее

$$q_{23} = \frac{RT_0}{\mu \Delta T}\left(T_1 \ln \frac{P_0}{P_{13}} - T_2 \ln \frac{P_{12}}{P_0}\right) \approx 81 \text{ кал/г}$$

($T_0 = 273$ К, $T_1 = 263$ К, $T_2 = 283$ К, P_0, P_{13}, P_{12} — давления насыщенных паров при этих температурах, $\Delta T = T_0 - T_1 = T_2 - T_1$).

3. В тонкостенный металлический шар радиуса $r = 10$ см, из которого выкачан воздух, налита вода. Давление воздуха вне шара равно атмосферному. До какой максимальной температуры можно нагреть воду, чтобы стенки шара не разорвались, если предельное натяжение на разрыв, которое они могут выдержать, $\sigma = 84$ Н/см? Количество воды в шаре таково, что при этой температуре еще не вся вода испаряется, однако объем воды мал по сравнению с объемом пара.

	t, °С	P
Лед	−10 0	1,950 4,579
Вода	0 +10	4,579 9,209

Ответ. $\dfrac{1}{T} = \dfrac{1}{T_0} - \dfrac{R}{\mu q} \ln\left(1 + \dfrac{2\sigma}{P_0 r}\right)$, $T = 404$ К, $t = 131$ °С (T_0 — температура кипения при нормальном атмосферном давлении P_0).

4. По одной из теорий гейзеры представляют собой большие подземные резервуары, наполненные грунтовой водой и прогреваемые подземным теплом. Выход из них на поверхность Земли осуществляется через узкий канал, который в «спокойный» период практически полностью заполнен водой. Считая, что «активный» период наступает, когда закипает вода в подземном резервуаре, и что во время извержения гейзера канал практически заполнен только паром, который и выбрасывается наружу, оценить, какую часть воды теряет резервуар гейзера во время одного извержения. Глубина канала, т. е. расстояние от подземного резервуара до поверхности Земли, $h = 90$ м.

Ответ. $\dfrac{\Delta m}{m} \approx \dfrac{c(T_{10} - T_1)}{q} \approx 14\,\%$ (c — удельная теплоемкость воды, T_1 и T_2 — температуры кипения воды при давлениях 1 и 10 атм соответственно).

§ 115. Теплоемкость насыщенного пара

1. Допустим, что насыщенный пар нагревается и одновременно меняется его объем таким образом, что пар все время остается насыщенным. Пусть при повышении температуры на dT пару надо сообщить

количество теплоты δQ. Отношение $\delta Q/dT$ называется *теплоемкостью насыщенного пара*. Если масса пара равна единице, то это есть *удельная теплоемкость* c; если же пар взят в количестве одного моля, то получается *молярная теплоемкость* C.

Чтобы при нагревании пар оставался насыщенным, его одновременно необходимо подвергать сжатию, так как плотность насыщенного пара с возрастанием температуры возрастает. При сжатии же происходит нагревание газа. Могут представиться три случая. 1) Теплота, выделяющаяся при сжатии, настолько значительна, что пар становится ненасыщенным (перегретым), и для сохранения его в состоянии насыщения от него надо отводить теплоту. В этом случае теплоемкость c отрицательна. 2) Теплота, выделяющаяся при сжатии, слишком мала, чтобы сжатый пар при отсутствии притока теплоты извне не сделался бы пересыщенным. Для сохранения состояния насыщения к пару требуется подводить теплоту. В этом случае теплоемкость пара c положительна. 3) Теплоты сжатия как раз достаточно, чтобы сохранить пар в состоянии насыщения без дополнительного притока или отвода теплоты. В этом случае $c = 0$.

2. Вычислим теперь удельную теплоемкость насыщенного пара. Первое начало термодинамики для единицы массы пара можно записать в виде $\delta Q = di^{\text{п}} - v\,dP$, где $i^{\text{п}}$ — удельная энтальпия, а v — удельный объем пара. Мы применяем это уравнение к процессу, в котором P не остается постоянным. Однако если пар считать идеальным газом, то его энтальпия будет зависеть только от температуры. Тогда для любого квазистатического процесса $di^{\text{п}}/dT = c_P^{\text{п}}$. Поэтому для искомой теплоемкости насыщенного пара получаем $c = c_P^{\text{п}} - v\,dP/dT$. Поскольку нагревание производится так, что пар все время остается насыщенным, производная dP/dT определяется формулой (114.1), пользуясь которой, получаем

$$c = c_P^{\text{п}} - q/T. \qquad (115.1)$$

Согласно классической теории молярная теплоемкость водяного пара при постоянном давлении равна 8 кал/(моль · К), а удельная теплоемкость $c_P^{\text{п}} = 8/18 = 0{,}444$ кал/(г · К). Теплота парообразования при $T = 373$ К для воды $q = 539$ кал/г. Пользуясь этими данными получаем по формуле (115.1) $c = -1$ кал/(г · К). Теплоемкость c отрицательна. Значит, при *адиабатическом расширении насыщенного водяного пара он охлаждается и становится пересыщенным.*

3. Формула (115.1) выведена в предположении, что пар ведет себя как идеальный газ, т. е. подчиняется уравнению Клапейрона. Выведем теперь более точную формулу, не вводя этого предположения. При выводе, однако, будем по-прежнему пренебрегать удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара. Как и раньше, для единицы массы пара можно написать $\delta Q = di^{\text{п}} - v^{\text{п}}\,dP$. Отсюда

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{di^{\text{п}}}{dT} - v^{\text{п}}\,\frac{dP}{dT}.$$

Производные $di^{\text{п}}/dT$ и dP/dT должны вычисляться при условии, что пар при нагревании все время остается насыщенным. Подставляя для последней производной ее значение из формулы (114.1), получим

$$c = \frac{di^{\text{п}}}{dT} - \frac{q}{T}.$$

Для вычисления производной $di^{\text{п}}/dT$ пользуемся формулой

$$q = u^{\text{п}} - u^{\text{ж}} + P(v^{\text{п}} - v^{\text{ж}}) = i^{\text{п}} - i^{\text{ж}}.$$

Поскольку это соотношение написано для процесса, в котором пар все время остается насыщенным, величины, входящие в него, могут зависеть только от температуры. Дифференцируя его по температуре, находим

$$\frac{di^{\text{п}}}{dT} = \frac{dq}{dT} + \frac{di^{\text{ж}}}{dT}.$$

Для жидкости $di^{\text{ж}} = c_P^{\text{ж}}\,dT + v^{\text{ж}}\,dP$, причем последним слагаемым можно пренебречь. В этом приближении $di^{\text{ж}}/dT = c_P^{\text{ж}}$, а потому

$$\frac{di^{\text{п}}}{dT} = c_P^{\text{ж}} + \frac{dq}{dT}.$$

Подставляя эту величину в выражение для c, получим

$$c = c_P^{\text{ж}} - \frac{q}{T} + \frac{dq}{dT}. \qquad (115.2)$$

Для воды при $T = 373$ К

$$q = 539 \text{ кал/г}, \qquad \frac{dq}{dT} = -0{,}64 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}, \qquad c_P^{\text{ж}} = 1{,}01 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}.$$

Используя эти значения, найдем $c = -1{,}07$ кал/(г · К), что отличается от ранее полученного значения на 7 %.

ЗАДАЧИ

1. Определить изменение энтропии системы, состоящей из воды и насыщенного пара, при переходе ее в насыщенный пар. Начальная температура системы T_1, конечная T_2. Начальная масса пара m_1, конечная m_2. Зависимостью удельной теплоты парообразования воды q от температуры пренебречь. Пар рассматривать как идеальный газ.

Решение. Квазистатически и изотермически испарим жидкость при температуре T_1. Изменение энтропии в этом процессе

$$\Delta_1 S = \frac{q}{T_1}(m_2 - m_1).$$

Затем будем квазистатически менять температуру пара и притом так, чтобы он все время оставался насыщенным. Элементарное количество теплоты, которое требуется подводить к пару в этом процессе,

$$\delta Q = m_2 c\,dT = m_2\Big(c_P^{\text{п}} - \frac{q}{T}\Big)\,dT.$$

Так как $dS = \delta Q/T$, то, интегрируя и пренебрегая при этом зависимостью q от T, найдем для соответствующего изменения энтропии

$$\Delta_2 S = m_2\left[c_P^{\text{п}} \ln\frac{T_2}{T_1} + q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right].$$

2. Найти выражение для удельной энтропии насыщенного пара, рассматривая его как идеальный газ и пренебрегая зависимостью q от температуры.

Ответ. $s = c_P^{\text{п}} \ln T + q/T + \text{const}$.

§ 116. Тройные точки. Диаграммы состояния

1. Допустим теперь, что число фаз химически однородного вещества, находящихся в равновесии друг с другом, равно трем. Примером может служить система, состоящая из твердой фазы, жидкости и ее пара. Для равновесия необходимо выполнение трех условий:

$$\begin{aligned} \varphi_1(P,T) &= \varphi_2(P,T), \\ \varphi_2(P,T) &= \varphi_3(P,T), \\ \varphi_3(P,T) &= \varphi_1(P,T). \end{aligned} \qquad (116.1)$$

Первое — условие равновесия между жидкостью и ее паром; второе — между жидкостью и твердой фазой; третье — между твердой фазой и паром. Эти три условия не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Первое уравнение системы (116.1) изображает на плоскости кривую равновесия между газом и жидкостью, т. е. *кривую испарения 12* (рис. 136). Второе изображает кривую равновесия твердой и жидкой фаз *23*. Она называется *кривой плавления*. Кривая плавления пересекается с кривой испарения в точке A, называемой *тройной точкой*. Через тройную точку должна проходить и *кривая возгонки 31*, т. е. кривая равновесия между твердой и газообразной фазами. Это непосредственно следует из третьего уравнения (116.1). Таким образом, *три фазы могут находиться в равновесии друг с другом, вообще говоря, лишь в одной, а именно тройной точке, т. е. при вполне определенных значениях температуры и давления.*

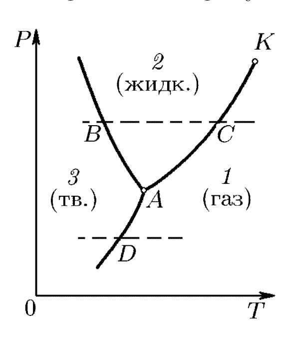


Рис. 136

В тройной точке кривая возгонки *31* поднимается круче кривой испарения *12*. В самом деле, наклоны этих кривых определяются уравнениями Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dP_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)}, \qquad \frac{dP_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{T(v_1 - v_3)}.$$

Знаменатели этих выражений практически совпадают, так как удельными объемами жидкой и твердой фаз можно пренебречь. Кроме того,

в тройной точке, как это следует из первого начала термодинамики, $q_{13} = q_{12} + q_{23}$. Значит, $q_{13} > q_{12}$, а потому $dP_{13}/dT > dP_{12}/dT$.

Для воды тройная точка лежит примерно на 0,008 °С выше точки плавления при нормальном атмосферном давлении. Давление в тройной точке составляет около 4,58 мм рт. ст. Тройная точка воды является основной реперной точкой при построении абсолютной термодинамической шкалы температур Кельвина, а также практической международной шкалы температур Цельсия (см. § 4, 6, 31).

2. Кривые испарения, плавления и возгонки делят плоскость TP на три области *1*,*2*,*3* (см. рис. 136). Точкам области *1* соответствует газообразное, области *2* — жидкое, области *3* — твердое состояние вещества. Плоскость TP с указанными тремя кривыми равновесия называется *диаграммой состояния*. Диаграмма состояния позволяет судить, какие будут происходить фазовые превращения при том или ином процессе. Допустим, например, что производится нагревание при постоянном давлении. На диаграмме состояния такой процесс представляется горизонтальной прямой. Если эта прямая проходит выше тройной, но ниже критической точки, то в точке B она пересечет кривую плавления, а в точке C — кривую испарения. Значит, при нагревании твердое тело сначала расплавится (точка B), а затем жидкость испарится (точка C). Если же указанная прямая проходит ниже тройной точки, то она пересечет только кривую возгонки в некоторой точке D, в которой и произойдет непосредственное превращение твердого тела в газообразное состояние. Промежуточного состояния не будет. В § 104, п. 4 был описан опыт, в котором газообразная углекислота охлаждалась при дросселировании и непосредственно переходила в твердое состояние. Получившаяся твердая углекислота не плавится, а непосредственно превращается в газ (сублимируется). Явление объясняется тем, что давление в тройной точке углекислоты выше атмосферного давления, при котором производится опыт. Для углекислоты температура в тройной точке равна −56,6 °С, а давление 4,8 атм. Поэтому при атмосферном давлении углекислота не может находиться в жидком состоянии. Для этого требуется повысить давление.

3. Поставим теперь вопрос о возможности сосуществования четырех или большего числа фаз химически однородного вещества. В случае четырех фаз для равновесия необходимо выполнение шести уравнений типа (116.1), из которых, однако, независимы только три. Геометрически задача сводится к нахождению общей точки пересечения трех кривых равновесия фаз, выражаемых, например, уравнениями

$$\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T), \quad \varphi_2(P,T) = \varphi_3(P,T), \quad \varphi_3(P,T) = \varphi_4(P,T).$$

Но три кривые пересекаются, вообще говоря, в трех, а не в одной точке. Пересечение в одной точке является исключительным случаем, с которым практически можно не считаться. Физически это означает, что *четыре или большее число фаз химически однородного вещества не*

могут находиться в равновесии между собой ни при каких давлениях и температурах. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать трех.

4. Если число фаз, в которых может находиться химически однородное вещество при всевозможных значениях температуры и давления, превышает три, то все равновесные состояния системы можно также изобразить диаграммой на плоскости TP, называемой по-прежнему *диаграммой состояния*. Плоскость TP разбивается на ряд областей. Каждая точка плоскости TP, если она не лежит на границе области, изображает однофазное состояние вещества. Области граничат между собой вдоль кривых, каждая из которых является *кривой равновесия* соответствующих двух фаз. Всякая точка, лежащая на кривой равновесия, изображает двухфазное состояние вещества, причем в этом состоянии фазы могут быть представлены в любых пропорциях. Кривые равновесия фаз могут пересекаться по три в отдельных точках. Это тройные точки, в которых находятся в равновесии три граничащие друг с другом фазы.

На диаграмме состояния сразу видно, в каких равновесных состояниях может находиться вещество при тех или иных значениях температуры и давления, а также когда и какие оно будет испытывать фазовые превращения при том или ином процессе. В качестве примера на рис. 137 представлена в упрощенном виде диаграмма состояния серы. Сера может существовать в двух кристаллических модификациях — моноклинной и ромбической. В соответствии с этим на диаграмме состояния имеются три тройных точки, а именно S, T, L. Область моноклинной модификации ограничена треугольником STL. Область ромбической модификации лежит выше кривой $GSLF$. Возьмем ромбические кристаллы серы при комнатной температуре и нормальном давлении и будем нагревать их, сохраняя давление постоянным. Этот процесс изобразится горизонтальной прямой MN_1N_2Q. В точке N_1, где эта прямая пересекает кривую равновесия между двумя кристаллическими модификациями, ромбические кристаллы превращаются в моноклинные (при атмосферном давлении точке N_1 соответствует температура 95,5 °C). В точке N_2 (при температуре 119,2 °C) моноклинные кристаллы плавятся. В точке P (при температуре 444,60 °C) жидкая сера закипает. При охлаждении вещества те же превращения будут происходить в обратном порядке. Если ромбические кристаллы взять в состоянии M' под давлением выше давления в тройной точке L (1280 атм), то изобара $M'N'$ пройдет выше этой точки. Поэтому

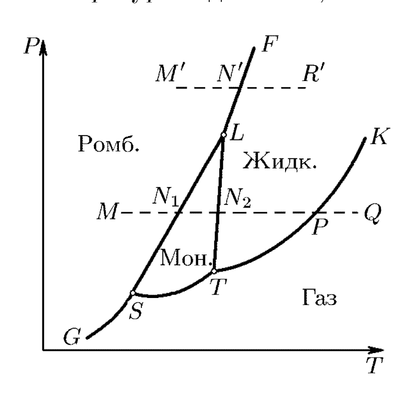


Рис. 137

превращения ромбических кристаллов в моноклинные происходить не будет. Ромбические кристаллы в точке N' будут сразу плавиться.

5. Закончим этот параграф следующим замечанием. Кривая испарения, как мы видели, оканчивается в критической точке. Только благодаря этому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное или обратно, т. е. такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями. Это связано с тем, что различие между газом и жидкостью является чисто *количественным*. Газ и жидкость отличаются друг от друга только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Но оба эти состояния *изотропны* и характеризуются *одинаковой симметрией* внутреннего строения. Совсем другой характер имеет различие между кристаллической и жидкой (газообразной) фазами или между двумя различными кристаллическими фазами. Эти фазы отличаются друг от друга не только количественно, но и *качественно*, а именно *симметрией внутреннего строения*. О всяком же свойстве симметрии можно сказать, что оно либо есть, либо его нет. То или иное свойство симметрии может появиться или исчезнуть только сразу, скачком, а не непрерывно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, а потому можно указать, к которой из двух фаз оно относится. Кривая равновесия таких фаз поэтому не может обрываться в изолированной (критической) точке. Она может либо заканчиваться в точке пересечения ее с другой кривой равновесия, либо уходить в бесконечность.

ЗАДАЧА

Показать, что в тройной точке (рис. 137) справедливо соотношение

$$(v_1 - v_2)\,\frac{dP_{12}}{dT} + (v_2 - v_3)\,\frac{dP_{23}}{dT} + (v_3 - v_1)\,\frac{P_{31}}{dT} = 0.$$

§ 117. Кипение и перегревание жидкости

1. Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала образование пара носит спокойный характер. Оно идет лишь со свободной поверхности жидкости. Такой процесс парообразования называется *испарением*. По достижении определенной температуры, называемой *температурой кипения*, образование пара начинает происходить не только со свободной поверхности, но и изнутри жидкости. Внутри жидкости возникают, растут и поднимаются на поверхность пузыри пара, увлекая за собой и саму жидкость. Процесс парообразования приобретает бурный, неспокойный характер. Это явление называется *кипением*.

По существу кипение есть особый вид испарения. Дело в том, что жидкость никогда не бывает физически однородной. В ней всегда имеются пузырьки воздуха или других газов, но часто настолько малые, что они невидимы невооруженным глазом. На поверхности

каждого пузырька непрерывно идет испарение жидкости и конденсация пара, пока не наступит состояние динамического равновесия, в котором эти два противоположно направленные процесса компенсируют друг друга. В состоянии механического равновесия сумма давлений воздуха и пара внутри пузырька должна равняться внешнему давлению вне пузырька. Последнее слагается из давления атмосферы и гидростатического давления окружающей жидкости. Если нагреть жидкость до такой температуры, чтобы давление насыщенного пара превзошло давление вне пузырька, то пузырек начнет расти за счет испарения жидкости с его внутренней поверхности и подниматься вверх под действием архимедовой подъемной силы. Двухфазная система — жидкость с воздушными пузырьками становится механически неустойчивой, и начинается процесс кипения. Граница устойчивости определяется такой температурой, при которой давление насыщенного пара равно сумме атмосферного и гидростатического давления на рассматриваемой высоте. Это и есть температура кипения.

2. В отличие от температуры тройной точки, которая для всякого вещества является вполне определенной величиной, температура кипения жидкости зависит от внешнего давления. Она повышается при увеличении внешнего давления и понижается при уменьшении. Так, воду можно заставить кипеть при комнатной температуре. Для демонстрации стеклянную колбу с водопроводной водой помещают под колпак воздушного насоса. При откачке воздуха давление на поверхность воды понижается, и при достижении определенной степени разрежения вода закипает. Теплота, необходимая для превращения жидкости в пар, заимствуется у самой жидкости, поэтому она охлаждается. При продолжительной откачке вода может замерзнуть. Для ускорения процесса замерзания воду наливают в мелкое блюдце, чтобы увеличить свободную поверхность, с которой происходит испарение. Для той же цели под колпак воздушного насоса помещается крепкий раствор серной кислоты, поглощающий водяные пары. После одной-двух минут откачки вода в блюдце замерзает.

Понижение температуры кипения жидкости при уменьшении внешнего давления можно демонстрировать и без воздушного насоса. Берется круглодонная колба среднего размера, наполненная наполовину водопроводной водой. Вода в колбе кипятится в течение примерно 15 минут, чтобы образовавшиеся водяные пары вытеснили из колбы воздух. Затем колба снимается, быстро закупоривается каучуковой пробкой, переворачивается вверх дном и помещается на кольцеобразную подставку. Если колбу сверху поливать холодной водой, то часть водяных паров конденсируется в жидкость, давление на поверхность воды уменьшается, и она закипает.

3. Из изложенного следует, что кипение возможно только тогда, когда внутри жидкости имеются пузырьки газа. Если же таковых нет, т. е. жидкость вполне физически однородна, то парообразование внутри жидкости, т. е. кипение, становится невозможным. Такую жидкость можно нагреть выше температуры кипения. Физически однородная

жидкость, температура которой при заданном внешнем давлении превосходит температуру кипения, называется *перегретой*. Можно сказать иначе. Перегретой называется жидкость, находящаяся под давлением ниже давления ее насыщенных паров при заданной температуре. На изотерме Ван-дер-Ваальса (см. рис. 133) перегретая жидкость изображается точками участка LB, так как давление жидкости на этом участке ниже давления на изотерме — изобаре LCG, где оно равно давлению насыщенного пара. Перегретая жидкость *метастабильна*, или малоустойчива. Пока нет зародышей более устойчивой парообразной фазы, перегретая жидкость может существовать как физически однородное тело. Однако при наличии таких зародышей, например пузырьков воздуха, она становится неустойчивой и переходит в более устойчивое при данной температуре состояние — пар.

Перегретую воду можно получить, например, в кварцевой колбе с гладкими стенками. Колба тщательно промывается сначала серной, азотной или какой-либо другой кислотой, а затем дистиллированной водой. В промытую колбу наливается дистиллированная вода, из которой продолжительным кипячением удаляется растворенный в ней воздух. После этого воду в колбе можно нагреть на газовой горелке до температуры, значительно превышающей температуру кипения, и тем не менее она не будет кипеть, а только интенсивно испаряться со свободной поверхности. Лишь изредка на дне колбы образуется пузырек пара, который быстро растет, отделяется от дна и поднимается на поверхность жидкости, причем размеры его при поднятии сильно возрастают. Затем вода длительное время остается спокойной. Если в такую воду ввести зародыши газообразной формы, например бросить щепотку чая, то она бурно закипает, а ее температура быстро понижается до температуры кипения. Это эффективный опыт носит характер взрыва. Для успеха опыта важно, чтобы стенки колбы были гладкими. Всякие шероховатости и острые края способствуют образованию зародышей газообразной фазы. От них непрерывно отделяются и поднимаются на поверхность воды пузырьки пара — вода кипит со дна или стенки колбы, перегревание ее получить трудно и даже совсем невозможно.

Возникает, однако следующий вопрос. Сколько бы ни очищали воду от растворенного в ней воздуха, последний всегда остается в каком-то, хотя и ничтожном, количестве в виде мельчайших пузырьков. Если даже воду полностью очистить от растворенных в ней газов, то в ней все же могут возникать пузырьки пара флуктуационного происхождения. Почему же в таком случае воду еще можно перегреть? Ответ на этот вопрос будет дан в двух следующих параграфах.

ЗАДАЧА

Стакан наполнен водой до высоты 10 см. На дне его лежат капиллярные трубки, запаянные с одного конца и заполненные воздухом. Когда вода кипит, на открытых концах капилляров образуются пузырьки пара, диаметр которых в момент отрыва равен 0,2 мм. Чему равна температура воды на дне сосуда во время кипения, если атмосферное давление равно 760 мм рт. ст.?

Поверхностное натяжение кипящей воды 57 дин/см, а упругость водяного пара вблизи 100 °C возрастает на 2,7 мм рт. ст. при повышении температуры на 1 К.

Ответ. 100,59 °C.

§ 118. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости

1. Допустим, что в сообщающихся сосудах находится жидкость. Один из сосудов возьмем узким, а другой широким (рис. 138 *а*). Поверхность жидкости AB в широком сосуде можно считать плоской. В узком сосуде жидкость поднимется, если она смачивает стенки, и

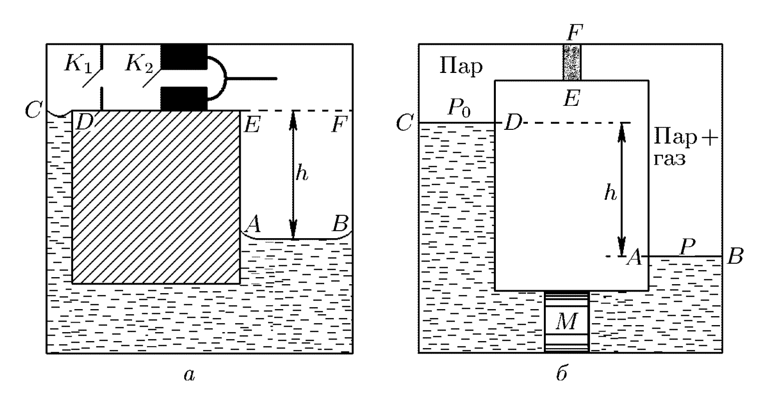


Рис. 138

опустится в противоположном случае. Проведем рассуждения в предположении, что жидкость смачивает стенки. Случай несмачивания может быть рассмотрен совершенно так же. Соединим оба эти сосуда сверху цилиндрической трубкой. Затем поместим всю систему в термостат, поддерживающий ее температуру постоянной. В состоянии равновесия давление насыщенного пара на одной и той же высоте должно быть одинаковым. Если бы это было не так, то под действием разности давлений пар пришел бы в движение, и этим можно было бы воспользоваться для построения перпетуум мобиле второго рода. Действительно, допустим, например, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости CD больше, чем над горизонтальной плоскостью EF, находящейся на том же уровне. Воспользуемся приспособлением, устройство которого ясно из рис. 138 *а*. Пусть в начальный момент клапан K_1 открыт, а клапан K_2 закрыт. По предположению давление на поршень слева больше давления справа. Под действием этой разности давлений поршень будет перемещаться вправо, и его можно заставить совершать работу, например поднимать груз. Когда поршень достигает крайнего правого положения, закроем клапан K_1 и откроем клапан K_2. Произойдет неравновесный процесс

выравнивания давлений пара по обе стороны поршня. После того как он закончится, вернем поршень с открытым клапаном K_2 в исходное положение. Поскольку давления по разные стороны поршня одинаковы, на это не потребуется дополнительной работы. Затем закроем клапан K_2 и откроем клапан K_1. После наступления равновесия вся система вернется в начальное состояние. Результатом описанного кругового процесса является положительная работа, совершенная системой за счет теплоты, заимствованной от термостата. Но это есть процесс Томсона–Планка, противоречащий второму началу термодинамики. Получившееся противоречие и доказывает, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью CD не может быть больше давления на уровне плоскости EF. Точно так же мы пришли бы к противоречию со вторым началом термодинамики, если бы допустили, что давление пара над поверхностью CD меньше давления над плоскостью EF. Следовательно, оба давления должны быть одинаковы.

Но благодаря действию силы тяжести давление пара на уровне плоскости EF, а следовательно, и равное ему давление P над поверхностью жидкости CD меньше давления пара P_0 над плоской поверхностью жидкости AB. Стенки сосуда сами по себе, конечно, не могут влиять на величину давления насыщенного пара. Непосредственная причина изменения давления насыщенного пара есть искривление поверхности жидкости. Следовательно, мы приходим к заключению, что *давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости должно быть меньше, чем над плоской поверхностью.* Рассуждая аналогично, найдем, что *давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости больше, чем над плоской.*

2. Разность давлений определяется выражением $P_0 - P = \rho_п g h$, где $\rho_п$ — плотность пара, а h — разность уровней жидкости в сообщающихся сосудах. При этом мы пренебрегли изменением плотности пара с высотой. Введя вместо плотности удельный объем пара $v_п = 1/\rho_п$, получим

$$P = P_0 - \frac{gh}{v_п}. \qquad (118.1)$$

Остается найти величину h. Обозначим через P' давление внутри жидкости под поверхностью CD. Тогда $P_0 - P' = \rho_ж g h = gh/v_ж$, где $\rho_ж$ и $v_ж$ — плотность и удельный объем жидкости. По формуле Лапласа $P' - P = \sigma K$, где K — кривизна поверхности CD. Она считается положительной для выпуклой и отрицательной для вогнутой поверхности. Исключая P', находим

$$gh = v_ж(P_0 - P - \sigma K).$$

Подставляя это значение в (118.1), получим

$$P = P_0 + \frac{v_ж}{v_п - v_ж}\,\sigma K. \qquad (118.3)$$

Эта формула называется *формулой Вильяма Томсона.* Она справедлива не только в том случае, когда радиусы кривизны R_1 и R_2 имеют одинаковые знаки, т. е. для выпуклых и вогнутых поверхностей,

но также и тогда, когда эти знаки разные. Для доказательства достаточно в нашем рассуждении заменить узкий сосуд с однородными стенками сосудом, стенки которого сделаны из разных материалов — смачиваемых и несмачиваемых жидкостью.

3. Когда кривизна очень велика, уже нельзя пренебрегать изменением плотности пара с высотой. В этом случае вместо формулы (118.1) надо пользоваться барометрической формулой

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right). \tag{118.4}$$

Однако изменениями плотности жидкости с высотой по-прежнему можно пренебречь. Поэтому, исключая gh из (118.2) и (118.4), получим

$$\ln\frac{P_0}{P} = \frac{\mu v_ж}{RT}\,(P_0 - P - \sigma K). \tag{118.5}$$

Если $|P-P_0| \ll P_0$, то формула (118.5) переходит в более простую формулу (118.3). В этом легко убедиться с помощью формулы $\ln(1+x) = x$ (при $|x| \ll 1$), если еще воспользоваться соотношением $v_п = RT/\mu P$.

В другом предельном случае, когда соблюдаются условия

$$|\sigma K| \gg |P - P_0|, \tag{118.6}$$

$$\frac{\mu v_ж}{RT}\,|P - P_0| \ll 1, \tag{118.7}$$

формула (118.5) переходит в

$$P = P_0 \exp\left(\frac{\mu v_ж}{RT}\,\sigma K\right). \tag{118.8}$$

Для примера вычислим давление насыщенного водяного пара над поверхностью сферической капли воды с радиусом $R = 10^{-5}$ см (капелька тумана) при температуре 20 °C. При такой температуре для воды $\sigma = 72{,}7$ дин/см, $v_ж = 1{,}002$ см^3/г, $P_0 = 17{,}5$ мм рт. ст. $= 2{,}34 \cdot 10^4$ дин/см. Для удельного объема водяного пара получаем $v_п = RT/\mu P_0 = 5{,}77 \times 10^4$ см^3/г. Кривизна $K = 2/R = 2 \cdot 10^5$ см$^{-1}$. Подставляя эти данные в формулу (118.3), найдем

$$P - P_0 = 252 \text{ дин/см}^2 \approx 0{,}19 \text{ мм рт. ст.}$$

Условие $|P - P_0| \ll P_0$ в рассматриваемом случае хорошо выполняется, чем и оправдывается применение формулы (118.3). Таким образом, давление насыщенного пара над поверхностью капельки тумана превышает давление над плоской поверхностью примерно на 1 %.

Рассмотрим теперь капельку воды с радиусом $R = 10^{-7}$ см. Для такой капли формула (118.3) неприменима и надо пользоваться формулой (118.8). Она дает $P/P_0 \approx 2{,}9$. Давление над выпуклой поверхностью превышает соответствующее давление над плоской поверхностью примерно в три раза. Впрочем, на приведенный расчет следует смотреть как на оценочный, так как радиус капли того же порядка, что и радиус действия молекулярных сил. При таких условиях следовало бы учитывать зависимость поверхностного натяжения σ от кривизны поверхности, чего мы не делали.

4. Изложенный метод можно применять и для решения задач, аналогичных разобранной в этом параграфе. Допустим, например, что поверх-

ность жидкости находится под давлением Π какого-либо нейтрального газа. Исследуем зависимость давления насыщенного пара жидкости P от величины Π. С этой целью возьмем сообщающиеся сосуды, изображенные на рис. 138 *б*. Пусть полупроницаемая перегородка EF свободно пропускает молекулы пара, но не пропускает молекулы нейтрального газа. Поршень M может свободно перемещаться вправо и влево. Он не позволяет газу, растворяющемуся в левом сосуде, переходить в правый. Вся система помещена в термостат, температура которого поддерживается постоянной. Если бы давления насыщенного пара по разные стороны перегородки EF были разными, то можно было бы осуществить перпетуум мобиле второго рода. Рассуждая, как раньше, можем написать

$$\Pi + P - P_0 = \frac{gh}{v_{ж}}, \quad P - P_0 = \frac{gh}{v_{п}},$$

где P_0 — давление насыщенного пара над поверхностью жидкости CD, P — над поверхностью AB, подвергающейся давлению Π. Исключая gh, получим

$$P = P_0 + \frac{v_{п}}{v_{п} - v_{ж}}\,\Pi.$$

Эта формула вполне аналогична формуле (118.3). Если при выводе пользоваться барометрической формулой, то получится выражение типа (118.5). Повышение давления насыщенного пара с увеличением внешнего давления Π можно объяснить следующим образом. При возрастании Π возрастает противодавление жидкости, а с ним и число молекул жидкости, ударяющихся о ее поверхность. Значит, должно возрасти и число молекул, переходящих из жидкости в пар.

ЗАДАЧИ

1. Туман состоит из капелек воды с радиусом $R = 0{,}0005$ мм. На сколько должен быть пересыщен водяной пар в окружающем пространстве, температура которого 10 °C, чтобы капельки находились в равновесии с паром? Упругость пара, насыщающего пространство при 10 °C, равна 9,2 мм рт. ст. Поверхностное натяжение $\sigma = 70$ дин/см.

Ответ. $P - P_0 = \dfrac{\rho_{п}}{\rho_{ж}}\dfrac{2\sigma}{R} = 0{,}02$ мм рт. ст.

2. Капля воды с радиусом $r = 2$ мм находится в атмосфере насыщенного водяного пара при температуре $t = 20$ °C. Сколько молекул в начальный момент времени испаряется с поверхности капли в одну секунду? Плотность насыщенного водяного пара при 20 °C $\rho = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ г/см^3, поверхностное натяжение $\sigma = 72{,}5$ дин/см.

Ответ. $n = 4\pi\sigma r N_{А} \dfrac{\rho_{п}}{\rho_{ж}}\sqrt{\dfrac{2}{\pi\mu RT}} = 2{,}2\cdot 10^{15}$ с$^{-1}$. (Здесь $N_{А}$ — постоянная Авогадро, μ — молекулярная масса воды. Мы пренебрегли плотностью пара по сравнению с плотностью жидкости.)

3. Найти время испарения сферической водяной капли с начальным радиусом $a_0 = 1$ мм в воздухе с относительной влажностью $f = 40\,\%$ при температуре $t = 20$ °C. Плотность насыщенного водяного пара над плоской поверхностью при этой температуре $\rho_{нас} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ г/см, коэффициент диффузии пара $D = 0{,}22$ см^2/с.

Решение. Масса пара, ежесекундно диффундирующая через сферическую поверхность радиуса r, концентрическую с поверхностью капли,

равна $m = -D \cdot 4\pi r^2\, d\rho/dr$, где ρ — плотность пара. Если считать процесс стационарным, то эта величина не будет зависеть от радиуса r. Это приводит к уравнению $r^2\, d\rho/dr = -A$, где $A = m/(4\pi D)$. После интегрирования получим $\rho = A/r + \rho_\infty$, где ρ_∞ — плотность пара на бесконечном расстоянии от капли. Величина A найдется из требования, что при $r = a$ (a — радиус капли, меняющийся во времени) пар должен быть насыщенным. Это дает

$$\rho = (\rho_{\text{нас}} - \rho_\infty)\frac{a}{r} + \rho_\infty, \tag{118.9}$$

$$m = 4\pi D a(\rho_{\text{нас}} - \rho_\infty). \tag{118.10}$$

Подставляя последнее выражение в уравнение $m = -\frac{4\pi}{3}\,\rho_{\text{ж}}\,\frac{da^3}{dt}$, получим

$$a\,\frac{da}{dt} = -\frac{D}{\rho_{\text{ж}}}\,(\rho_{\text{нас}} - \rho_\infty).$$

Пренебрегая зависимостью $\rho_{\text{нас}}$ от кривизны поверхности капли, найдем после интегрирования

$$a^2 = -\frac{2D(\rho_{\text{нас}} - \rho_\infty)}{\rho_{\text{ж}}}\,t + a_0^2. \tag{118.11}$$

Капля исчезает за время

$$t = \frac{\rho_{\text{ж}} a_0^2}{2D(\rho_{\text{нас}} - \rho_\infty)} = \frac{\rho_{\text{ж}} a_0^2}{2D(1-f)\rho_{\text{нас}}} \approx 37 \text{ мин.}$$

4. Решить предыдущую задачу для капли с начальным радиусом $a_0 = 0{,}1$ мм в предположении, что воздух насыщен водяными парами.

Р е ш е н и е. Введя в формулу (118.10) вместо плотности пара его давление, получим

$$m = \frac{4\pi D a\mu}{RT}\,[P_{\text{нас}}(a - P_\infty)].$$

По формуле Томсона (118.3), если в ней в знаменателе пренебречь $v_{\text{ж}}$, получим

$$P_{\text{нас}} - P_\infty = \frac{2\sigma}{a}\,\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}} = \frac{2\sigma}{a}\,\frac{\rho_\infty}{\rho_{\text{ж}}}.$$

Это дает

$$m = \frac{8\pi D\mu\sigma\rho_\infty}{RT\rho_{\text{ж}}}.$$

Величина m не зависит от размеров капли, а потому

$$t = \frac{(4\pi/3)\rho_{\text{ж}} a_0^3}{m} = \frac{RT\rho_{\text{ж}}^2 a_0^3}{6D\mu\sigma\rho_\infty} \approx 225 \text{ часов.}$$

§ 119. Метастабильные состояния

1. Теперь легко понять, почему можно перегреть жидкость даже при наличии в ней пузырьков какого-либо газа или пара самой жидкости. Для перегревания необходимо только, чтобы пузырьки были достаточно малы. Допустим, что пузырек настолько мал, что давление насыщенного пара внутри него значительно ниже соответствующего

давления пара над плоской поверхностью при той же температуре. Если пузырек состоит из пара, то он будет сжат гидростатическим давлением окружающей жидкости и в конце концов исчезнет даже в том случае, когда температура жидкости заметно превышает температуру кипения. Если же пузырек газовый, то по той же причине он не может увеличиваться в объеме за счет испарения жидкости. Отсюда следует, что слишком малые пузырьки, как зародыши парообразной фазы, не эффективны. Для того чтобы жидкость при заданной температуре закипела, необходимо, чтобы размеры пузырьков были не меньше определенного предела.

2. Совершенно также обстоит дело с пересыщенным паром. Это тоже метастабильное состояние вещества. На изотерме Ван-дер-Ваальса ему соответствует участок AG (см. рис. 133). Давление пересыщенного пара P больше давления насыщенного пара при той же температуре. Допустим, что в перенасыщенном паре образовались капельки жидкости, например из-за тепловых флуктуаций. Если их размеры меньше определенного предела, то они испарятся. Действительно, давление пара, находящегося в равновесии с жидкой каплей, тем больше, чем меньше ее радиус. Если это давление превосходит P, то капля будет испаряться и в конце концов исчезнет. Такие малые капли, как центры конденсации, неэффективны. Капля будет расти, а, следовательно, пар конденсироваться в жидкость, если равновесное давление пара над ее поверхностью меньше давления окружающего перенасыщенного пара. Это имеет место для достаточно больших капель. Наличие пыли и других мелких частиц в перенасыщенном паре способствует конденсации. Дело в том, что капелька жидкости, образовавшаяся на пылинке, не будет иметь сферическую форму. Ее форма определяется формой и размерами самой пылинки. Ввиду этого кривизна поверхности капли, даже при очень малых размерах последней, может быть невелика. Такие капли являются эффективными центрами конденсации.

Еще более эффективными центрами конденсации являются электрически заряженные частицы, или ионы. Когда проводящий шар заряжен электричеством, то электрические заряды, отталкиваясь друг от друга, располагаются на его поверхности. Но и находясь на поверхности, они продолжают отталкиваться. Таким образом, на поверхностные заряды действуют силы, направленные наружу шара. Такие силы, как это будет показано в учении об электрических явлениях (см. т. III, § 33), действуют и на границе заряженного диэлектрического шара, если даже заряды располагаются не на поверхности, а по объему шара. Эти выталкивающие силы существуют и в случае заряженной капли. Они направлены противоположно силам лапласова капиллярного давления, обусловленного кривизной поверхности капли. Таким образом, влияние заряда капли эквивалентно уменьшению поверхностного натяжения. Вследствие этого давление насыщенного пара над заряженной каплей меньше, чем над незаряженной тех же размеров. Этим и объясняется, почему заряд капли способствует конденсации пара.

3. Перенасыщенный водяной пар, как это подробно было выяснено в § 115, можно получить быстрым адиабатическим расширением влажного воздуха. Этот принцип используется в одном из основных приборов ядерной физики и физики элементарных частиц — *камере Вильсона.* Камера Вильсона (1869–1959) представляет собой геометрически замкнутый объем, заполненный неконденсирующимся газом (гелий, аргон, азот и пр.) и насыщенными парами некоторых жидкостей (вода, этиловый спирт и пр.). Одна из стенок камеры делается подвижной (в виде поршня или упругой диаграммы), что позволяет менять величину рабочего объема камеры. При адиабатическом расширении в рабочем объеме создается перенасыщенный пар жидкости. Он не конденсируется, пока нет центра конденсации. Если, однако, через пар пролетает заряженная частица, то на своем пути она создает много ионов, на которых перенасыщенный пар конденсируется в виде маленьких капелек, достигающих видимых размеров. Получаются цепочки капелек, расположенные вдоль траектории ионизующей частицы. Они называются *треками.* Их можно осветить и сфотографировать. Изучение параметров трека (его длины, кривизны в магнитном поле, отклонения от прямолинейности за счет многократного рассеяния ионизующей частицы, количества капель на единице длины трека и т. д.) дает возможность делать заключение о природе и свойствах пролетающих частиц.

4. Явление перегревания жидкости также используется для наблюдения следов ионизующих частиц. На нем основано устройство *пузырьковой камеры*, сконструированной Д. А. Глезером (р. 1926) в 1952 г. Жидкость в пузырьковой камере сначала находится при температуре, превышающей температуру кипения. От закипания она удерживается высоким давлением, передаваемым на поршень или упругую мембрану, соприкасающуюся с жидкостью. Для приведения камеры в рабочее состояние внезапно понижают давление. Тогда жидкость оказывается перегретой и в течение короткого времени может находиться в этом метастабильном состоянии. Если в это время через камеру пролетит ионизующая частица, то она вызовет резкое вскипание жидкости в узкой области вдоль траектории частицы. В результате путь частицы будет отмечен цепочкой пузырьков пара. Явление можно объяснить тем, что ионизующая частица теряет на своем пути энергию, переходящую главным образом в тепло. А так как жидкость перегрета, то этого добавочного тепла достаточно для интенсивного образования пузырьков пара на пути частицы. Одним из важнейших преимуществ пузырьковой камеры перед камерой Вильсона является высокая плотность рабочего вещества. Это дает возможность получать большое количество взаимодействий частицы с ядрами рабочего вещества. В качестве жидкостей в пузырьковой камере применяются жидкий водород, жидкий пропан, фреоны, жидкий гелий, CO_2 и т. д.

5. Перегретой жидкостью и перенасыщенным паром не исчерпывается многообразие метастабильных состояний вещества. Другими примерами являются *переохлажденные жидкости* и различные крис-

таллические модификации твердых тел. Возьмем, например, воду, очищенную от посторонних вкраплений, и будем охлаждать ее при постоянном давлении и без сотрясений. Вода останется жидкой, если даже ее температура достигнет $-10\,^\circ$C и ниже. Если, однако, в такую воду бросить кристаллики льда (играющие роль зародышей кристаллической фазы) или встряхнуть сосуд, в котором она находится, то происходит быстрое затвердевание, причем температура резко поднимается до $0\,^\circ$C. Жидкость, охлажденная до температуры ниже температуры затвердевания, называется *переохлажденной жидкостью*. Она является менее устойчивой фазой, чем кристаллическая фаза при той же температуре и давлении. Поэтому если жидкость не очищена от посторонних вкраплений, способных выполнять функции зародышей кристаллической фазы, то переохлаждения не наблюдается. При охлаждении жидкости кристаллизация начинается при температуре плавления, соответствующей тому давлению, под которым находится жидкость. (Это не совсем точно, так как температура кристаллизации зависит от размеров и вида зародышей.)

Скорость кристаллизации переохлажденной жидкости при наличии в ней зародышей сильно зависит от температуры. При понижении температуры за точку кристаллизации скорость кристаллизации сначала растет, достигает максимума, а затем падает. При очень больших переохлаждениях скорость кристаллизации делается практически равной нулю. При достаточно больших переохлаждениях начинается самопроизвольное образование зародышей. Скорость этого процесса также сначала растет с понижением температуры, достигает максимума и стремится к нулю при дальнейшем понижении температуры. Обычно максимум скорости самопроизвольного образования зародышей находится при более низкой температуре, чем максимум скорости кристаллизации.

Переохлажденными жидкостями являются расплавленный сахар и мед. Здесь скорость кристаллизации очень мала. Однако процесс кристаллизации происходит, хотя и медленно. Мед и варенье с течением времени «засахариваются», т. е. переходят в кристаллическую модификацию. Многие тела, которые в обиходе называются твердыми, не обладают внутренней кристаллической структурой. Их лучше рассматривать как сильно переохлажденные жидкости. Таковы асфальт, сапожный вар, стекло, различные пластмассы и пр. Истинно твердыми телами являются только кристаллы. В стекле переохлаждение настолько сильно, что практически нет ни образования зародышей, ни кристаллизации на существующих зародышах. Однако даже и здесь процесс кристаллизации идет, хотя и очень медленно. Он приводит к тому, что по истечении десятков лет стекло может стать мутным (*«расстекловывание»* стекла).

Ярким примером, иллюстрирующим роль зародышей в полиморфных превращениях, может служить явление, известное под названием *«оловянной чумы»*. Существуют две модификации твердого олова — обычное, или белое, олово и порошкообразное, или серое, олово. При атмосферном давлении эти модификации находятся в равновесии при

температуре 18 °С. Выше 18 °С более устойчиво белое олово, ниже 18 °С — серое. После сильного мороза при потеплении оловянные предметы, если в них есть подходящий зародыш, могут рассыпаться в порошок. Это явление и называется «оловянной чумой». Оно очень редкое, так как обычно таких зародышей нет, самопроизвольно они образуются только при очень низких температурах. Зародыши недейственны, пока стоит сильный мороз, ввиду ничтожной скорости превращения. Но при потеплении скорость превращения сильно возрастает, и оловянный предмет рассыпается в порошок. Скорость превращения белого олова в серое (при наличии зародыша последнего) максимальна около 0 °С и быстро спадает при более низких температурах.

Иногда после суровой зимы при потеплении наблюдались «эпидемии» оловянной чумы. Такое явление произошло, например, в конце прошлого века в Петербурге. На одном из складов военного обмундирования находился большой запас солдатских пуговиц, которые в то время изготовлялись из белого олова. Склад не отапливался, пуговицы «простудились» и «заболели оловянной чумой». Сначала слегка потемнели несколько пуговиц. Пуговицы быстро теряли блеск и через несколько дней рассыпались в порошок. «Заболевшие» пуговицы «заражали» своих соседей из белого олова. Болезнь распространялась быстро, как чума. В несколько дней горы блестящих оловянных пуговиц превратились в бесформенную кучу серого порошка.

Оловянная чума явилась одной из основных причин гибели антарктической экспедиции Роберта Скотта (1868–1912): разрушились банки с горючим, полярники остались без горячей пищи. Достигнув южного полюса, они уже не смогли вернуться на свою базу.

ЗАДАЧА

При прохождении через перегретую жидкость ионизующей частицы вдоль ее траектории образуются мельчайшие пузырьки пара. Те из пузырьков, радиус которых больше «критического радиуса» $R_{\text{кр}}$, быстро вырастают до видимых размеров, а пузырьки меньших размеров захлопываются силами поверхностного натяжения. Определить $R_{\text{кр}}$ для жидкого пропана (C_3H_8), если в камере он находится под давление $P_{\text{ж}} = 5$ атм и температуре $T = 328$ К. Давление насыщенного пара пропана при этой температуре $P_{\text{п}} = 15$ атм, поверхностное натяжение пропана $\sigma = 4{,}46$ дин/см.

Ответ. $R_{\text{кр}} = \dfrac{2\sigma}{P_{\text{п}} - P_{\text{ж}}} = 9 \cdot 10^{-7}$ см. Легко показать, что в рассматриваемой задаче влияние кривизны поверхности пузырька на давление насыщенного пара не существенно.

§ 120. Фазовые превращения второго рода

1. Каждое фазовое превращение сопровождается скачкообразными изменениями каких-то величин, характеризующих свойства вещества. Удельный термодинамический потенциал $\varphi(T, P)$ остается непрерывным при любых превращениях (см. § 112). Однако его производные

могут испытывать разрыв непрерывности. *Фазовые превращения, при которых первые производные функции $\varphi(T, P)$ меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями первого рода. Фазовые превращения, при которых первые производные той же функции остаются непрерывными, а вторые производные меняются скачкообразно, называются фазовыми превращения второго рода.*

Рассмотрим сначала фазовые превращение первого рода. Так как

$$s = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T, \tag{120.1}$$

то такие превращения характеризуются скачкообразными изменениями либо удельной энтропии s, либо удельного объема v, либо обеих этих величин вместе. Скачкообразное изменение удельной энтропии означает, что фазовое превращение сопровождается выделением или поглощением тепла (например, теплоты плавления, парообразования или возгонки). Количество теплоты q, которое надо сообщить единице массы вещества, чтобы квазистатически перевести ее из состояния 1 в состояние 2, определяется выражением

$$q = T(s_2 - s_1). \tag{120.2}$$

Все фазовые превращения, которые мы рассматривали до сих пор (плавление, испарение, возгонка, кристаллизация), сопровождаются выделением или поглощением теплоты, а потому они относятся к фазовым превращениям первого рода.

Рассмотрим теперь фазовые превращения второго рода. Из формул (120.1) следует, что при таких превращениях величины s и v остаются непрерывными. Это означает, что *фазовые превращения второго рода не сопровождаются выделением или поглощением теплоты, а также изменением удельного объем вещества. При фазовых превращениях второго рода претерпевают разрыв все или некоторые вторые производные удельного термодинамического потенциала.* Для каждой фазы эти производные непрерывны и могут быть представлены в виде

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T}, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T\, \partial P} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P\, \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$
$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

Они претерпевают разрыв лишь при фазовых превращениях. Из этих формул видно, что *фазовые превращения второго рода сопровождаются скачкообразными изменениями одной или нескольких из следующих величин:* 1) *удельной теплоемкости* c_P; 2) *температурного коэффициента объемного расширения* $\alpha = \dfrac{1}{v_0}\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P$; 3) *изотермического коэффициента сжатия вещества* $\gamma = -\dfrac{1}{v}\left(\dfrac{\partial v}{\partial P}\right)_T$.

2. К фазовым превращениям второго рода относится, например, превращение железа, никеля, кобальта или какого-либо магнитного

сплава из *ферромагнитного состояния* в *парамагнитное*. Оно происходит при нагревании материала при определенной температуре, называемой *точкой Кюри*. Аналогичные фазовые превращения, при которых меняются диэлектрические свойства вещества, испытывает при нагревании и охлаждении *сегнетова соль* и многие другие *сегнетоэлектрики*. Температура превращения здесь также называется точкой Кюри. Фазовые превращения второго рода испытывают многие металлы и сплавы при переходе в *сверхпроводящее состояние*. Этот процесс происходит при низких температурах и характеризуется скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля. Явление называется *сверхпроводимостью*. Для металлов и сплавов критическая температура T_K, ниже которой происходит переход в сверхпроводящее состояние, не превышает 23 К. В 1986–1987 гг. были получены керамики (например, иттрийбариевая керамика) с температурой перехода T_K около 100 К. Указанные явления подробнее будут рассмотрены в учении об электричестве и атомной физике.

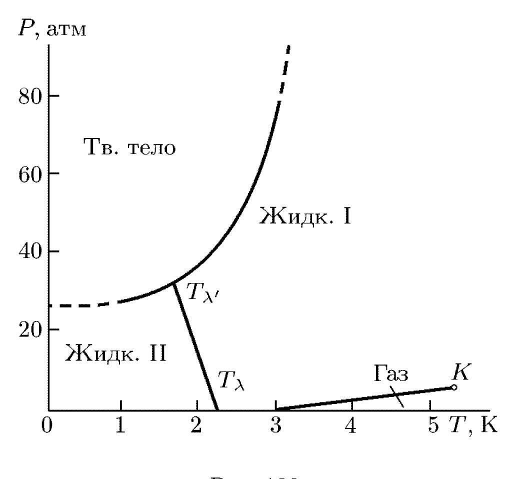


Рис. 139

Замечательным примером фазового превращения второго рода является превращение обыкновенного жидкого гелия (так называемого гелия I) в другую жидкую модификацию, называемую гелием II. Диаграмма состояний гелия представлена на рис. 139. Гелий может существовать в газообразной, твердой и двух жидких модификациях: I и II. Характерной особенностью диаграммы состояний гелия является отсутствие на ней кривой возгонки. Если охлаждать жидкий гелий I, то при вполне определенной температуре (зависящей от внешнего давления), называемой λ-точкой, он испытывает фазовое превращение второго рода и переходит в жидкий гелий II. Эта жидкая модификация гелия продолжает оставаться жидкой вплоть до температуры абсолютного нуля. Таким свойством обладает только гелий. Все прочие вещества при абсолютном нуле температуры могут находиться только в твердом состоянии.

Приведем значения параметров основных точек на диаграмме состояний гелия (рис. 139):

$$P_K = 1718 \text{ мм рт. ст.}, \quad T_K = 5{,}20 \text{ K}, \quad T_{\lambda'} = 1{,}778 \text{ K},$$

$$P_{\lambda'} = 29{,}96 \text{ атм}, \quad T_\lambda = 2{,}186 \text{ K}, \quad P_\lambda = 38{,}3 \text{ мм рт. ст.}$$

Жидкий гелий II обладает удивительным свойством *сверхтекучести*. Это явление, открытое П. Л. Капицей, состоит в том, что жидкий гелий II не обладает вязкостью. Для него вязкость равна нулю. Явление сверхтекучести тесно связано с явлением сверхпроводимости. Последнее явление может быть охарактеризовано как сверхтекучесть электронного газа в металлах. Оба явления могут быть понятны только на основе квантовых представлений.

3. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (113.2) в случае фазовых превращений второго рода теряет смысл. Для таких превращений числитель и знаменатель в правой части уравнения (113.2) обращаются в нуль, и оно принимает неопределенный вид 0/0. При фазовых превращениях второго рода уравнение Клапейрона–Клаузиуса надо заменить *соотношениями Эренфеста* (1880–1933), к выводу которых мы и перейдем.

Соотношения Эренфеста являются следствиями непрерывности удельной энтропии s и удельного объема v при фазовых превращениях второго рода. Если рассматривать удельную энтропию s какой-либо фазы как функцию температуры и давления, то для ее дифференциала можно написать

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP,$$

или, используя соотношения

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \tag{120.3}$$

$$ds = \frac{c_P}{T}\, dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP. \tag{120.4}$$

Напишем это соотношение для каждой фазы:

$$ds_1 = \frac{c_{1P}}{T}\, dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_T dP, \quad ds_2 = \frac{c_{2P}}{T}\, dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dP.$$

Возьмем точки (T, P) и $(T + dT, P + dP)$ на кривой равновесия. Тогда величина dP/dT определит наклон этой кривой. Кроме того, ввиду непрерывности удельной энтропии при фазовых превращениях второго рода $ds_1 = ds_2$. Это дает

$$(c_{2P} - c_{1P})\,\frac{dT}{T} = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P\right] dP,$$

или сокращенно

$$\Delta c_P = T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dT}, \tag{120.5}$$

где Δc_P и $\Delta(\partial v/\partial T)_P$ означают скачки, испытываемые величинами c_P и $(\partial v/\partial T)_P$ при фазовых превращениях. Соотношение (120.5) и есть первое соотношение Эренфеста.

Второе соотношение Эренфеста получается таким же путем. Надо только удельную энтропию s рассматривать как функцию температуры и удельного объема. Оно имеет вид

$$\Delta c_v = -T\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}. \qquad (120.6)$$

Третье соотношение Эренфеста получается также из условия непрерывности удельной энтропии, но рассматриваемой как функцию v и P. Таким путем находим

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dP}. \qquad (120.7)$$

Наконец, четвертое соотношение Эренфеста получается из условия непрерывности удельного объема v, если его рассматривать как функцию T и P. Оно имеет вид

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}. \qquad (120.8)$$

Разумеется, производные dv/dT, dv/dP, dP/dT в формулах (120.6), (120.7) и (120.8) берутся вдоль соответствующих кривых равновесия.

Следует, однако, заметить, что приведенная выше классификация Эренфеста фазовых переходов и основанная на ней термодинамическая теория имеют ограниченную область применимости. Классификация предполагает, что вторые производные термодинамического потенциала в точках фазовых превращений остаются *конечными*. А это, как показали экспериментальные и теоретические исследования, по-видимому, не всегда имеет место. Так, в случае перехода вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние или обратно, а также при переходах гелия I в гелий II и обратно теплоемкость c_P, по-видимому, логарифмически стремится к бесконечности, когда температура стремится к соответствующей температуре перехода. А это, как видно из формул (120.3), означает стремление к бесконечности также производной $(\partial s/\partial T)_P$, а с ней и производной $(\partial^2\varphi/\partial^2 T^2)_P$. Однако к явлениям сверхпроводимости теория Эренфеста, по-видимому, применима.

§ 121. Конвективная устойчивость жидкостей и газов

1. Если жидкость (или газ), помещенная в поле тяжести, нагрета неравномерно, то не при всяком распределении температур она может находиться в механическом равновесии. Вообще говоря, в такой жидкости будет происходить перемешивание (*конвекция*) различно нагретых частей. Для простоты предположим, что температура жидкости меняется только с высотой. Поле тяжести будем считать однородным. Выясним, при каких условиях конвекции не будет. Будем пренебрегать процессами теплопроводности в жидкости. Тогда всякое перемешивание элемента жидкости из одного положения в другое может рассматриваться как адиабатический процесс, в котором энтропия не меняется.

2. В состоянии механического равновесия температура T, удельный объем v и давление P жидкости являются функциями только высоты z над земной поверхностью. Действительно, ускорение свободного падения g направлено вниз, т. е. в отрицательную сторону оси Z, и зависит только от z. Оно не имеет слагающих вдоль координатных осей X и Y. Поэтому при механическом равновесии $\partial P/\partial x = \partial P/\partial y = 0$, т. е. P зависит также только от z. Далее, $dP/dz = -\rho g(z)$, откуда видно, что плотность $\rho \equiv 1/v$ является функцией одной только координаты z. То же относится и к температуре T, как это видно из уравнения состояния $T = T(R, \rho)$.

Пусть dv, dT, dP означают бесконечно малые приращения v, T, P в покоящейся жидкости при изменении высоты на dz. В силу уравнения состояния эти величины связаны соотношением

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \tag{121.1}$$

Допустим теперь, что под действием какого-то бесконечно малого возмущения элемент жидкости переместился вверх на dz. Так как указанное перемещение происходит адиабатически, то для изменения удельного объема жидкости при таком перемещении можно написать

$$dv_{\text{ад}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT_{\text{ад}} + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \tag{121.2}$$

Здесь $dT_{\text{ад}}$ и dP означают приращения температуры и давления внутри рассматриваемого элемента жидкости при адиабатическом поднятии его на высоту dz. (Индекс «ад» у dP мы опустили, так как приращение давления в элементе жидкости — такое же, что и приращение давления в окружающей жидкости.) Если $dz > 0$, т. е. элемент жидкости сместился действительно вверх, и $dv_{\text{ад}} > dv$, то сместившийся элемент окажется относительно более легким, чем окружающая жидкость. Он будет подниматься еще выше, и равновесие жидкости окажется неустойчивым. В противоположном случае, когда $dv_{\text{ад}} < dv$, давление окружающей жидкости вернет элемент в исходное положение, т. е. равновесие будет устойчивым. Воспользовавшись выражениями (121.1), (121.2) и поделив неравенство на положительную величину dz, условие устойчивости равновесия можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} < \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dz}. \tag{121.3}$$

Требование $dz > 0$, использованное при выводе, теперь можно снять, так как в неравенство (121.3) входят только производные $(dT/dz)_{\text{ад}}$ и dT/dz, значения которых от знака dz не зависят. Для большинства тел температурный коэффициент объемного расширения положителен, и вместо условия (121.3) можно написать более простое условие

$$\frac{dT}{dz} > \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}}. \tag{121.3a}$$

Для тел с отрицательным температурным коэффициентом объемного расширения знак неравенства надо заменить на противоположный. Ниже предполагается, что имеет место первый случай.

3. Таким образом, чем больше температурный градиент dT/dz, тем более затруднена конвекция, тем устойчивее механическое равновесие жидкости. Нижней границей dT/dz, при которой конвекция еще может отсутствовать, является «*адиабатический температурный градиент*» $(dT/dz)_{\text{ад}}$. Для его вычисления замечаем, что при адиабатическом процессе удельная энтропия s не меняется. Рассматривая ее как функцию T и P, можно

написать

$$\left(\frac{ds}{dz}\right)_{\text{ад}} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dz} = 0.$$

Воспользовавшись термодинамическими соотношениями (120.3) и уравнением гидростатики $dP/dz = -\rho g = -g/v$, получим

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} = -\frac{gT}{vc_P}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{121.4}$$

4. Для воздуха, если его рассматривать как идеальный газ, объем v пропорционален температуре T (при $P = \text{const}$), а потому $(\partial v/\partial T)_P = v/T$. Это дает

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} = -\frac{g}{c_P}. \tag{121.5}$$

Считая воздух двухатомным газом, имеем по классической теории теплоемкостей $c_P = 7R/2\mu$, где μ — средняя молярная масса воздуха ($\mu \approx 28{,}8$ г/моль). Подстановка числовых значений дает

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} = -\frac{2\mu g}{7R} = -9{,}7\cdot 10^{-5}\ \text{К/см} \approx -10^{-2}\ \text{К/м}.$$

Если температура воздуха повышается с высотой, то атмосфера в механическом отношении устойчива. Но устойчивое равновесие возможно и тогда, когда с высотой температура воздуха понижается. Однако это понижение не может превосходить примерно одного градуса на каждые сто метров высоты.

5. Мы не учитывали влияние водяных паров, всегда имеющихся в атмосфере. Основной интерес представляют случаи, когда температура воздуха значительно ниже температуры кипения воды. При таких условиях количество водных паров относительно мало. Влияние их на величину адиабатического температурного градиента было бы ничтожно, если бы при адиабатических процессах не происходила конденсация водяного пара. В действительности при адиабатическом поднятии воздух охлаждается, становится насыщенным, а затем пересыщенным. В результате водяные пары конденсируются на ионах, пыли и других центрах конденсации. При этом выделяется теплота парообразования. Это обстоятельство существенно меняет дело.

Рассмотрим какую-либо порцию воздуха, насыщенного водяными парами. Массу воздуха в ней обозначим через $m_{\text{в}}$, массу водяного пара — $m_{\text{п}}$, массу жидкой воды — $m_{\text{ж}}$. При адиабатическом поднятии энтропия рассматриваемой системы меняться не будет:

$$m_{\text{в}}s_{\text{в}} + m_{\text{п}}s_{\text{п}} + m_{\text{ж}}s_{\text{ж}} = \text{const}, \tag{121.6}$$

где $s_{\text{в}}, s_{\text{п}}, s_{\text{ж}}$ — удельные энтропии воздуха, водяного пара и жидкой воды соответственно. При этом полное количество воды остается постоянным: $m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = \text{const}$, так что $dm_{\text{ж}} = -dm_{\text{п}}$. Массу жидкой воды мы должны положить равной нулю, если в рассматриваемом состоянии вся вода существует в виде насыщенного водяного пара. Но, конечно, величина $dm_{\text{ж}}$ должна считаться отличной от нуля, так как при поднятии вверх водяные пары конденсируются в жидкие капли. Имея это в виду, из условия (121.6) получим

$$m_{\text{в}}\,ds_{\text{в}} + m_{\text{п}}\,ds_{\text{п}} + (s_{\text{п}} - s_{\text{ж}})\,dm_{\text{п}} = 0.$$

Разность удельных энтропий выразим через удельную теплоту испарения $q = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}})$. Масса пара $m_{\text{п}}$ в рассматриваемой системе зависит только

от температуры T, так что $dm_{\text{п}} = \dfrac{dm_{\text{п}}}{dT}\,dT$. Для дифференциала удельной энтропии воздуха $ds_{\text{в}}$ с учетом, что воздух может считаться идеальным газом, получим такое же выражение, как и в случае сухого воздуха:

$$ds_{\text{в}} = \frac{c_{P\text{в}}}{T}\,dT - \frac{v_{\text{в}}}{T}\,dP_{\text{в}}.$$

То же можно написать и для водяного пара. Однако надо учесть, что давление насыщенного пара зависит только от температуры, а потому

$$ds_{\text{п}} = \left[\frac{c_{P\text{п}}}{T} - \frac{v_{\text{п}}}{T}\,\frac{dP_{\text{п}}}{dT}\right] dT.$$

Наконец, применим к воздуху уравнение гидростатики:

$$dP_{\text{в}} = -\rho_{\text{в}} g\,dz = -\frac{g}{v_{\text{в}}}\,dz.$$

С учетом всего этого получим

$$\left[c_{P\text{в}} + \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{в}}}\left(c_{P\text{п}} - v_{\text{п}}\,\frac{dP_{\text{п}}}{dT} + \frac{q}{m_{\text{п}}}\,\frac{dm_{\text{п}}}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

В этом соотношении $m_{\text{в}}$ и $m_{\text{п}}$, очевидно, можно заменить на плотности воздуха и водяного пара $\rho_{\text{в}}$ и $\rho_{\text{п}}$. Из уравнения Клапейрона–Менделеева $\rho = \mu P/RT$, а потому

$$\frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{в}}} = \frac{\mu_{\text{п}} P_{\text{п}}}{\mu_{\text{в}} P_{\text{в}}},$$

$$\frac{1}{m_{\text{п}}}\,\frac{dm_{\text{п}}}{dT} = \frac{1}{\rho_{\text{п}}}\,\frac{d\rho_{\text{п}}}{dT} = \frac{T}{P_{\text{п}}}\,\frac{d}{dT}\left(\frac{P_{\text{п}}}{T}\right) = \frac{1}{P_{\text{п}}}\,\frac{dP_{\text{п}}}{dT} - \frac{1}{T}.$$

Выполнив соответствующую подстановку, получим

$$\left[c_{P\text{в}} + \frac{\mu_{\text{п}} P_{\text{п}}}{\mu_{\text{в}} P_{\text{в}}}\left(c_{P\text{п}} - v_{\text{п}}\,\frac{dP_{\text{п}}}{dT} - \frac{q}{T} + \frac{q}{P_{\text{п}}}\,\frac{dP_{\text{п}}}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

Наконец, воспользуемся уравнением Клапейрона–Клаузиуса в упрощенном виде:

$$\frac{dP_{\text{п}}}{dT} = \frac{q}{T v_{\text{п}}}.$$

В результате найдем

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} = -\frac{g}{c_{P\text{в}}}\,\frac{1}{1 + \dfrac{\mu_{\text{п}} P_{\text{п}}}{\mu_{\text{в}} P_{\text{в}} c_{P\text{в}}\left[c_{P\text{в}} - \dfrac{2q}{T} + \dfrac{\mu_{\text{п}}}{R}\left(\dfrac{q}{T}\right)^2\right]}}. \qquad (121.7)$$

В окончательной формуле (121.7) мы ввели у температурного градиента индекс «ад», опущенный в промежуточных расчетах. Удельные теплоемкости воздуха и водяного пара вычислим по классической теории, считая воздух двух-, а водяной пар — трехатомным газами. Тогда

$$c_{P\text{в}} = \frac{7R}{2\mu_{\text{в}}}, \qquad c_{P\text{п}} = \frac{4R}{\mu_{\text{п}}}.$$

Учтем, далее, что множитель $-g/c_{P_\text{в}}$ дает адиабатический градиент температуры для сухого воздуха, который мы обозначим через $(dT/dz)_{\text{ад, сух}}$. Тогда формула (121.7) представится в виде

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} = f \cdot \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад, сух}}, \tag{121.8}$$

где коэффициент f определяется выражением

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{8}{7}\,\frac{P_\text{п}}{P_\text{в}}\left[1 - \frac{g\mu_\text{п}}{2RT} + \left(\frac{q\mu_\text{п}}{2RT}\right)^2\right]. \tag{121.9}$$

Теми же формулами можно пользоваться и в тех случаях, когда при охлаждении водяные пары не конденсируются, а превращаются в лед. Только в этих случаях под q следует понимать теплоту возгонки, равную сумме теплот парообразования и плавления.

6. В табл. 12 приведены вычисленные значения коэффициента f при различных температурах для двух значений полного давления: $P_\text{в} + P_\text{п} = 760$ мм рт. ст. и $P_\text{в} + P_\text{в} = 380$ мм рт. ст. (высота над уровнем моря около 5,5 км, если атмосферу Земли считать изотермической при $t = 0\,^\circ$C). Из таблицы видно, насколько существенно влияние влажности, если адиабатические процессы в атмосфере сопровождаются конденсацией или замерзанием водяных паров.

Таблица 12

$P_\text{в} + P_\text{п} = 760$ мм рт. ст.		$P_\text{в} + P_\text{п} = 760$ мм рт. ст.		$P_\text{в} + P_\text{п} = 380$ мм рт. ст.	
T, °C	f	T, °C	f	T, °C	f
−30	0,94	10	0,47	−30	0,88
−25	0,91	15	0,40	−25	0,83
−20	0,86	20	0,33	−20	0,76
−15	0,81	25	0,28	−15	0,68
−10	0,74	30	0,23	−10	0,57
−5	0,65	40	0,16	−5	0,47
0	0,62	50	0,10	0	0,44
5	0,54				

Таблица показывает, что в случае «влажной» адиабаты адиабатическое охлаждение воздуха с высотой происходит в 2-3 раза медленнее, чем в случае «сухой» адиабаты. С этим связано возникновение *фёна*, т. е. сухого и теплого ветра, дующего с гор. В СССР фёны наиболее распространены на Кавказе и в Средней Азии. Допустим, что насыщенная водяными парами масса воздуха переваливает через горный хребет. При поднятии воздух охлаждается по «влажной» адиабате, т. е. сравнительно медленно, ибо по мере поднятия конденсация паров все время увеличивается, а выделяющееся при этом скрытое тепло замедляет охлаждение. Отдельные капли воды настолько увеличиваются, что начинают падать на поверхность Земли в виде дождя. В результате масса воздуха, перевалившая через хребет, оказывается обедненной водой. При опускании в долину она адиабатически нагревается, причем это нагревание сначала идет опять по «влажной» адиабате, т. е. медленно, так как значительная часть тепла затрачивается на испарение еще существующих облаков. Но как только облака испарятся, дальнейшее нагревание

воздуха начнет происходить по «сухой» адиабате, т. е. быстро. Обедненный влагой воздух спускается в долину значительно нагретым. Таким образом, большие горные цепи могут становиться как бы разделами погоды. Области восходящих влажных потоков воздуха являются дождливыми. Места же позади горных хребтов, куда воздух поступает значительно обедненным влагой и нагретым из-за адиабатического сжатия, являются сухими и бедными дождями. Примером может служить западный берег Южной Америки, где преобладают преимущественно западные ветры, обогащенные влагой, поскольку они дуют с Тихого океана. Узкая полоса, лежащая к западу от Кордильер, исключительно богата дождями, в то время как местность по другую сторону этого горного хребта напоминает пустыню.

Глава XI
РАСТВОРЫ

§ 122. Общие сведения

1. *Растворами называют физически однородные (гомогенные) смеси двух или нескольких веществ.* Физическая однородность достигается равномерным перемешиванием молекул. В этом отношении растворы отличаются от механических смесей, в которых перемешаны не молекулы, а макроскопические частицы вещества.

Если одного вещества в растворе больше, чем других, то оно называется *растворителем*, а прочие вещества — *растворенными веществами*.

Растворы называются *слабыми* или *разбавленными*, если число молекул растворенных веществ очень мало по сравнению с числом молекул растворителя. Растворы же, содержащие много растворенных веществ, называются *крепкими*. Очень крепкие растворы называются *концентрированными*.

2. От химических соединений растворы отличаются тем, что в химические соединения вещества вступают в строго определенных пропорциях, тогда как относительные количества веществ в растворах могут меняться в более или менее широких пределах.

Но растворы нельзя считать и механическими смесями молекул. Из-за взаимодействия последних растворы по некоторым признакам приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается некоторое уменьшение объема. Растворение обычно сопровождается выделением или поглощением теплоты. Тепловой эффект считается положительным, если при растворении теплота выделяется, и отрицательным, если она поглощается. Тепловой эффект зависит не только от количества растворенного вещества, но и от количества растворителя.

Под теплотой растворения обычно понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении моля вещества в настолько большом количестве растворителя, что дальнейшее добавление растворителя уже не приводит к выделению или поглощению теплоты. Следующие данные дают представление о теплоте растворения некоторых веществ в воде при 18 °C и атмосферном давлении:

нашатырь (NH_4Cl, тв.)	−16,5 кДж/моль
азотнокислый аммоний (NH_4NO_3, тв.)	−26,5 кДж/моль
гидроокись калия (KOH, тв.)	+54,2 кДж/моль
серная кислота (H_2SO_4, жидк.)	+74,5 кДж/моль

Эти величины примерно лишь на порядок меньше соответствующих величин при химических реакциях (см. § 17).

При смещении соли со снегом или мелко раздробленным льдом происходит образование раствора, сопровождающееся сильным охлаждением. С помощью $NaCl$ можно добиться понижения температуры до $-21\,^\circ C$, а с помощью $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — до $-55\,^\circ C$. Это явление используется в холодильной технике (см. § 105).

В слабых растворах взаимодействие между молекулами растворенных веществ не играет заметной роли. В теории им обычно пренебрегают подобно тому, как это делается в учении об идеальных газах. Имеет значение только взаимодействие молекул растворенных веществ с молекулами растворителя.

В электролитах молекулы растворенных веществ полностью или частично диссоциируют (распадаются) на ионы. Этим объясняется электрическая проводимость электролитов и связанное с ней явление электролиза.

Во многих жидких растворах установлено существование *сольватов*. Так называют более или менее непрочные соединения непостоянного состава молекул или ионов растворенных веществ с молекулами растворителя. В водных растворах сольваты называются *гидратами*. Сольваты и гидраты непрерывно разрушаются (диссоциируют) и образуются вновь.

3. Вещества, входящие в раствор, называются его *компонентами*. Относительное содержание компонентов в растворе характеризуется их *концентрациями*. Различают *массовые*, *молярные* и *объемные* концентрации. *Массовая концентрация есть отношение массы рассматриваемого компонента к общей массе раствора.* Она обычно выражается в процентах. В теоретических исследованиях особенно удобна молярная концентрация. Это есть *отношение числа молей рассматриваемого компонента к общему числу молей раствора. Объемной концентрацией компонента называется количество его (в граммах или молях) в единице объема раствора.*

§ 123. Растворимость тел

1. Всякое вещество растворяется в другом веществе далеко не всегда в неограниченном количестве. *Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое может в нем растворится, называется насыщенным.* Если к насыщенному раствору добавить порцию растворяемого вещества, то концентрация раствора меняться не будет. Возникает термодинамическое или статистическое равновесие между растворяемым телом и раствором: число молекул, переходящих от тела в раствор, в среднем будет равно числу молекул, возвращающихся обратно из раствора к телу. Доказательством статистического характера равновесия может служить, например, такой опыт. Если в плотно закрывающийся сосуд с насыщенным раствором $NaCl$ погрузить крупный, неправильной формы кусок кристалла поваренной соли

и длительно выдерживать всю систему при постоянной температуре, то форма куска заметно изменится (приближаясь к характерной для NaCl кубической), хотя масса его останется без изменения.

Раствор называется *ненасыщенным*, если концентрация растворенного вещества в нем меньше, чем в насыщенном растворе. Если же она больше, то раствор называется *пересыщенным*. Пересыщенные растворы *метастабильны*. В присутствии зародышей растворяемого вещества избыток его выпадает из раствора, и раствор становится насыщенным.

Концентрация насыщенного раствора может служить мерой способности рассматриваемого вещества растворяться в растворителе. Ее называют *растворимостью*.

2. Растворимость зависит от температуры. Характер этой зависимости определяется знаком теплового эффекта при растворении. Рассмотрим равновесную систему, состоящую из насыщенного раствора и граничащего с ним растворяемого вещества. Если ее нагреть, то равновесие нарушится. Согласно принципу Ле-Шателье–Брауна для восстановления равновесия в системе должны начаться процессы, стремящиеся уменьшить это нагревание. Отсюда следует, что если тепловой эффект при растворении положителен, то часть растворенного вещества должна выпасть из раствора. Если же он отрицателен, то некоторое количество вещества должно перейти в раствор. Таким образом, *для веществ с положительным тепловым эффектом растворимость убывает с температурой, а для веществ с отрицательным тепловым эффектом — возрастает.*

При растворении газов в жидкостях и твердых телах молекулы переходят из газа, где они слабо взаимодействуют друг с другом, в раствор, где они подвергаются сильному притяжению со стороны молекул растворителя. С этим связано то обстоятельство, что в подавляющем большинстве случаев тепловой эффект при растворении газов положителен. Значит, *растворимость газов* (при постоянном давлении) должна убывать с повышением температуры.

3. Рассмотрим газ, находящийся в равновесии со своим раствором. Если давление газа над раствором повысить, то равновесие нарушится. Принцип Ле-Шателье–Брауна требует, чтобы для восстановления равновесия начались процессы, которые бы уменьшали это давление. Часть газа должна перейти в раствор. Значит, *с повышением давления (при неизменной температуре) растворимость газов должна возрастать, а с понижением давления — убывать.*

В состоянии статистического равновесия скорость перехода молекул из газа в раствор должна равняться скорости обратного перехода молекул из раствора в газ. Скорость первого перехода пропорциональна числу ударов молекул газа о поверхность раствора, т. е. (при неизменной температуре) давлению газа над раствором. Для слабых растворов скорость обратного перехода пропорциональна концентрации газа в растворе, т. е. его растворимости. (Для крепких растворов

это может оказаться неверным из-за взаимодействия между молекулами самого газа в растворе.) Если над раствором находится смесь газов, то это рассуждение применимо для каждого газа в отдельности. Таким образом, *при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна парциальному давлению его над раствором.* Этот закон был установлен экспериментально в 1803 г. английским химиком Уильямом Генри (1774–1836). *Закон Генри* применим только к слабым растворам при отсутствии химического взаимодействия молекул газа между собой и с молекулами растворителя. Он применим, например, к плохо растворимым в воде кислороду и азоту, но не применим к углекислому газу и аммиаку, хорошо растворяющимся в воде.

4. Аналогичные соображения применимы к распределению растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями, например водой и керосином. Пусть водный раствор некоторого вещества смешан с керосином. Тогда часть вещества перейдет из воды в керосин. В состоянии равновесия число молекул растворенного вещества, переходящих из воды в керосин, должно равняться числу молекул, переходящих за то же время в обратном направлении из керосина в воду. Отсюда следует, что *в случае слабых растворов отношение равновесных концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях не зависит от концентрации, а является функцией только температуры и давления.* Это положение называется *законом распределения.*

5. Газы в обычных условиях способны смешиваться между собой в любых пропорциях. Иными словами, каждый газ обладает неограниченной растворимостью в другом газе. Не существует насыщенных растворов одного газа в другом. Только при очень высоких давлениях, когда плотности газов приближаются к плотностям соответствующих жидкостей, наблюдаются в некоторых случаях отступления от этого правила: смеси газов распределяются на две фазы разного состава. Такая ограниченная взаимная растворимость газов впервые наблюдалась на смеси N_2 и NH_3 при 140 °C и давлении, равном 5 тыс. атм.

6. Растворимость твердых тел в жидкостях всегда ограничена. Что касается растворимости жидкостей в других жидкостях, то здесь возможны оба случая: встречаются жидкости, смешивающиеся друг с другом в любых пропорциях (например, вода и спирт), а также жидкости, смешивающиеся в ограниченной степени и притом в самых разнообразных соотношениях. Например, вода и бензол или вода и сероуглерод практически совсем не растворяют друг друга. Эфир же в воде и вода в эфире растворяются заметно (при 20 °C раствор эфира в воде может содержать до 6,5 % эфира по весу, а раствор воды в эфире — до 1,2 % воды).

Состояние смеси двух или нескольких веществ удобно изображать на *диаграммах состояния*, откладывая по осям координат значения параметров, характеризующих состояние системы. Так как обычно давление (атмосферное) бывает фиксировано, то в качестве таких параметров можно взять температуру и концентрации компонентов

смеси. Для бинарных смесей число независимых параметров равно двум (так как концентрации компонентов не независимы, а связаны между собой условием нормировки). Диаграмма состояния получается плоской (двумерной). На рис. 140 схематически изображена такая диаграмма для смеси фенола с водой. Линия MAK соответствует насыщенному раствору воды в феноле, линия NBK — насыщенному раствору фенола в воде. Точки левее линии MAK изображают насыщенный раствор воды в феноле, правее линии NBK — фенола в воде. Области ниже кривой MKN соответствует система из двух фаз — насыщенного раствора воды в феноле и насыщенного раствора фенола в воде. Первая фаза, как более тяжелая, опускается вниз, вторая, как более легкая, поднимается вверх. При 66 °C обе кривые MAK и NBK смыкаются в общей точке K. Выше этой точки фенол и вода смешиваются друг с другом в неограниченных количествах. Температура, соответствующая точке K, называется *критической температурой смешения.*

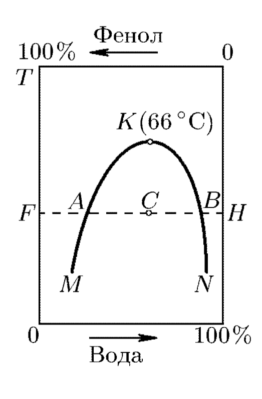


Рис. 140

Соотношение между массами насыщенных растворов фенола в воде $m_{фв}$ и воды в феноле $m_{вф}$ в какой-либо точке C двухфазной области (рис. 140) определяется «*правилом рычага*». Согласно этому правилу точка C делит горизонтальный отрезок AB на части, обратно пропорциональные массам соответствующих насыщенных растворов, т. е.

$$\frac{m_{фв}}{m_{вф}} = \frac{AC}{CB}.$$

Действительно, пусть $m_{фв}$ и $m_{вф}$ означают относительные массы соответствующих растворов в точке C. Тогда $m_{фв} + m_{вф} = 1$. Относительное содержание фенола в насыщенном растворе фенола в воде соответствует точке B и численно равно длине отрезка HB. Содержание же фенола в насыщенном растворе воды в феноле представляется длиной отрезка HA. Таким образом, относительное количество фенола в точке C будет

$$m_{фв} \cdot HB + (1 - m_{фв}) \cdot HA.$$

С другой стороны, та же величина представляется длиной отрезка HC. Приравнивая оба выражения, получим

$$m_{фв} = \frac{HA - HC}{HA - HB} = \frac{AC}{AB}.$$

Отсюда

$$m_{вф} = 1 - m_{фв} = \frac{AB - AC}{AB} = \frac{BC}{AB}.$$

Почленным делением получаем требуемый результат.

Существуют жидкости, для которых область, где они неограниченно смешиваются друг с другом, лежит ниже некоторой определенной температуры (*нижняя критическая температура смещения*). Примером может служить триэтиламин $[N(C_2H_5)_3]$ и вода (рис. 141).

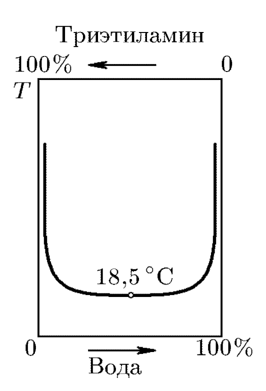


Рис. 141

Наиболее общий случай взаимной растворимости двух жидкостей был изучен на системе никотин-вода. Здесь существуют *две* критические температуры смешения: *нижняя* K_2 и *верхняя* K_1 (рис. 142). Ниже 61 °C и выше 208 °C обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, а при промежуточных температурах происходит расслоение смеси на две фазы: водную с большим содержанием воды и никотиновую с большим содержанием никотина.

Впрочем, для большинства систем критические температуры смешения практически не достигаются, и растворимость при всех возможных условиях опыта остается либо ограниченной, либо неограниченной. Достижению нижней критической температуры смешения препятствует затвердевание одного из компонентов смеси, достижению верхней — закипание.

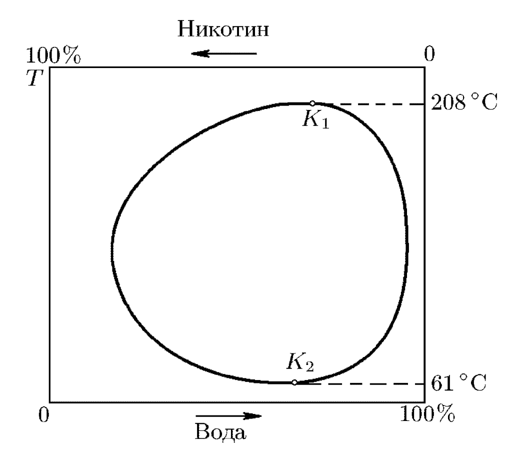


Рис. 142

7. Твердые тела растворяются в других твердых телах очень редко. Подавляющее большинство твердых тел совсем не растворимы друг в друге. Однако встречаются исключения из этого правила. Существуют твердые тела, образующие растворы в других твердых телах. Такие растворы называются *твердыми растворами*. Чаще всего приходится встречаться с твердыми растворами химических элементов. Некоторые химические элементы растворяются друг в друге в неограниченных количествах. Таковы, например, золото и серебро или медь и серебро. Твердые растворы бывают двух типов: «*типа внедрения*» и «*типа замещения*».

В растворах типа внедрения атомы растворенного вещества внедряются между узлами кристаллической решетки растворителя, несколько раздвигая при этом атомы последнего. Естественно, что это происходит в тех случаях, когда атомы растворенного вещества

значительно меньше атомов растворителя. К рассматриваемому типу относится большинство растворов углерода. Таков, например, раствор углерода в железе — аустенит.

Более распространенными являются растворы типа замещения. В этих твердых растворах атомы растворенного вещества вытесняют из кристаллической решетки некоторые атомы растворителя, а сами становятся на их место. В результате часть узлов кристаллической решетки оказывается занятой атомами растворителя, а другая часть — атомами растворенного вещества. К растворам типа замещения относится огромное большинство твердых сплавов металлов друг с другом, например сплав золота и серебра. По типу замещения всегда образуются растворы химических соединений друг в друге, так как молекулы химических соединений слишком велики и по этой причине не способны занимать места между узлами кристаллической решетки.

ЗАДАЧА

Показать, что при одной и той же температуре насыщенный пар имеет один и тот же состав и одинаковые давления над насыщенным раствором жидкости 1 в жидкости 2 и над насыщенном раствором жидкости 2 в жидкости 1.

Указание. Рассмотреть сообщающиеся сосуды, один из которых наполнен первым из указанных растворов, а другой — вторым. Пренебречь разницей давлений насыщенных паров над уровнями жидкостей в сосудах, обусловленной силой тяжести.

§ 124. Осмос и осмотическое давление

1. Пусть два раствора отделены один от другого пористой перегородкой, через которую могут проходить как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества. Если концентрации растворенного вещества по разные стороны перегородки различны, то начнется переход молекул из одного раствора в другой. Макроскопически он будет продолжаться до тех пор, пока концентрации обоих растворов не выравняются.

Существуют перегородки, проницаемые для молекул растворителя, но непроницаемые для молекул растворенного вещества. Они называются *полупроницаемыми.* К ним относятся различные оболочки и ткани растительного и животного происхождения. Для физических опытов более удобны искусственные полупроницаемые перегородки. Таковы, например, пленки из железисто-синеродистой меди $[Cu_2Fe(CN)_6]$, получаемые при взаимодействии растворов сернокислой меди и железистосинеродистого калия:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Они проницаемы для воды, но непроницаемы для многих растворенных веществ, например сахара. Однако эти пленки непрочны. Поэтому железистосинеродистую медь обычно осаждают в стенках мелкопористых глиняных или фарфоровых сосудов. Для этого сосуд наполняют

раствором $K_4Fe(CN)_6$, а затем опускают на некоторое время в раствор $CuSO_4$. Таким путем приготовлял полупроницаемые перегородки Пфеффер (1845–1920), впервые систематически изучивший законы осмотического давления.

Когда раствор отделен от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой, то через нее молекулы чистого растворителя переходят в область, занятую раствором. Это явление называется *осмосом*. В результате осмоса возникает разность давлений между раствором и чистым растворителем. Когда она достигает определенного значения, то осмос прекращается. Разность давлений, при которой осмос прекращается, называется *осмотическим давлением*. Осмос происходит также в тех случаях, когда полупроницаемая перегородка разделяет два раствора различной концентрации.

Если, например, животный пузырь, наполненный спиртом, крепко завязать и опустить в воду, то он начнет раздуваться и даже может лопнуть под действием сил осмотического давления. Если же пузырь наполнить водой и опустить в спирт, то, наоборот, он будет сжиматься. Дело в том, что стенки пузыря проницаемы для воды, но непроницаемы для спирта. Подобные же явления набухания и разрыва оболочек наблюдаются при погружении в воду семян растений, фруктов или овощей. Ими объясняется «оживление» увядших цветов, опущенных в воду.

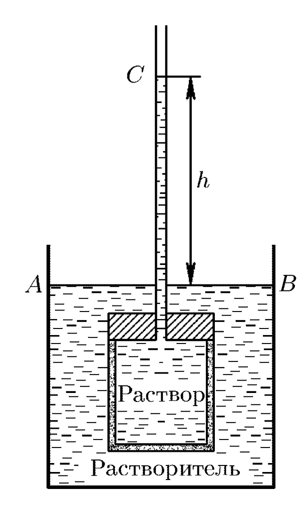


Рис. 143

2. Механизм осмоса и действия полупроницаемой перегородки нельзя считать полностью выясненным. Согласно одной из точек зрения прохождение молекул растворителя через полупроницаемую перегородку осуществляется путем предварительного растворения их в материале перегородки. Этот процесс имеет тенденцию к насыщению по отношению к чистому растворителю. Однако еще до достижения этого насыщения раствор жидкости в перегородке оказывается пересыщенным по отношению к раствору, находящемуся по другую сторону перегородки (так как последний обеднен растворителем благодаря присутствию растворенного вещества). Тогда перегородка начнет отдавать в жидкий раствор часть растворенной в ней жидкости, растворяя при этом новые порции чистой жидкости. Растворенное вещество не проникает из жидкого раствора через перегородку, так как она не растворяется в ней. Таким образом, свойство полупроницаемости обусловлено не размерами пор перегородки, а различной растворимостью в ее материале соприкасающихся с ней веществ.

3. Приборы, служащие для измерения осмотического давления, называются *осмометрами*. На рис. 143 изображен осмометр, которым

пользовался Пфеффер в своих исследованиях по осмотическому давлению (1877 г.). В порах глиняного сосуда осаждена железистосинеродистая медь по способу, описанному выше. Сосуд наполняется водным раствором исследуемого вещества, например сахара.

Горло сосуда заткнуто плотно пригнанной пробкой с отверстием, в которое вставлена длинная вертикальная трубка. Если сосуд погрузить в чистую воду, то она начнет проникать внутрь сосуда через полупроницаемые стенки. Когда уровень жидкости в трубке достигнет определенной высоты, дальнейшее проникновение воды в сосуд прекратится, так как этому будет препятствовать гидростатическое давление столба жидкости в трубке. Вес этого столба между уровнями AB и C и будет служить мерой осмотического давления: $P_{\text{осм}} = \rho g h$, где ρ — плотность раствора, а h — высота указанного столба жидкости.

4. Нетрудно понять происхождение осмотического давления. Так как растворитель может свободно проходить через полупроницаемую перегородку, то в состоянии равновесия числа молекул растворителя, ударяющихся о перегородку с противоположных сторон, должны быть одинаковы. Эти удары, уравновешивая друг друга, не будут оказывать никакого давления на перегородку. Но удары о перегородку молекул растворенного вещества никакими противоположно направленными молекулярными ударами не уравновешиваются. Они и приводят к возникновению осмотического давления.

Для разбавленных растворов нетрудно вычислить и величину осмотического давления. Согласно теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, скорость теплового движения молекул зависит только от температуры. При одной и той же температуре средняя кинетическая энергия теплового движения молекул одинакова для жидкостей и газов. Кроме того, если раствор слабый, то число ударов молекул растворенного вещества о стенку сосуда будет таким же, как и для идеального газа с той же концентрацией молекул. Поэтому будет таким же и давление молекул растворенного вещества, т. е. осмотическое давление. Таким образом,

$$P_{\text{осм}} = \frac{NkT}{V} = \nu \frac{RT}{V}, \tag{124.1}$$

где N и ν — числа молекул и молей растворенного вещества соответственно в объеме раствора V. Формула (124.1) показывает, что *осмотическое давление в слабых растворах подчиняется тем же законам, что и давление идеальных газов*. Этот закон был установлен Вант Гоффом (1852–1911) на основе опытов Пфеффера.

Величина осмотического давления слабых растворов не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, а только от молярной объемной концентрации последнего. Например, если в литре раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то по формуле (124.1) осмотическое давление при 15 °C (288 K) будет равно

$$P_{\text{осм}} = \frac{288 \cdot 0{,}0821}{1} = 23{,}6 \text{ атм.}$$

Мы видим, что осмотическое давление довольно значительно. Однако стенки сосуда, содержащего раствор, его не воспринимают. Дело в том, что осмотическое давление действует и на свободную поверхность жидкости. Это приводит к растяжению жидкости. Возникающие силы натяжения компенсируют осмотическое давление. На стенки сосуда действует только гидростатическое давление.

В растворах электролитов молекулы растворенного вещества диссоциируют на ионы. Из-за этого осмотическое давление оказывается больше вычисленного по формуле (124.1) без учета диссоциации. Однако если под N понимать общее число растворенных частиц (ионов обоих знаков и нейтральных молекул), то формула (124.1) опять становится верной (разумеется, для слабых растворов). Ионы и нейтральные молекулы могут сольватироваться или гидратироваться. Но это обстоятельство не меняет общего числа частиц, производящих осмотическое давление, а потому не сказывается на справедливости формулы (124.1).

Формула (124.1) служит в химии для определения молекулярных масс таких химических соединений, которые не могут быть получены в газообразном состоянии, например белков и полимеров.

5. Осмос играет важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Обмен веществ в организме осуществляется посредством соков и крови — растворов, омывающих полупроницаемые перегородки растительных и животных клеток. Осмотическое давление клеток многих растений составляет 5–20 атм. Только благодаря этому вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев (например, эвкалиптов).

Величина осмотического давления крови человека составляет 7,6–7,9 атм. Однако разность осмотических давлений крови и лимфы, имеющая значение для перехода воды между ними, составляет всего 0,03–0,04 атм. Вообще, благодаря наличию сложных механизмов регулирования, клетки обладают лишь незначительно повышенным или равным осмотическим давлением по отношению к омывающим их внутренним жидкостям организма. Падение осмотического давления в клетках, например при обезвоживании организма, приводит к их коллапсу. Обессоливание организма может привести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок).

§ 125. Закон Рауля

Если в жидкости растворено нелетучее вещество, то свободная поверхность жидкости будет вести себя как полупроницаемая перегородка. Через нее могут свободно проходить молекулы растворителя, но не могут проходить молекулы растворенного вещества. Легко понять, что при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над растворителем. Убедиться в этом и вычислить величину понижения давления насыщенного пара можно с помощью тех же рассуждений, какие мы применяли в § 118 при

исследовании зависимости давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости.

Пусть раствор помещен в сосуде осмометра и вся система покрыта сверху колпаком (рис. 144). Обозначим через P_0 давление насыщенного пара над поверхностью растворителя, а через P — давление над поверхностью раствора в трубке осмометра. В состоянии равновесия давление насыщенного пара в трубке осмометра должно равняться давлению насыщенного пара снаружи на той же высоте. Если бы это было не так, то с помощью осмометра, как это следует из рассуждений § 118, можно было бы осуществить перпетуум мобиле второго рода. Таким образом, если пренебречь изменением плотности пара в пределах высоты h, то должно быть $P_0 - P = \rho_{\text{п}} g h$. Кроме того, $P_{\text{осм}} = \rho_{\text{ж}} g h$. Из этих соотношений получаем

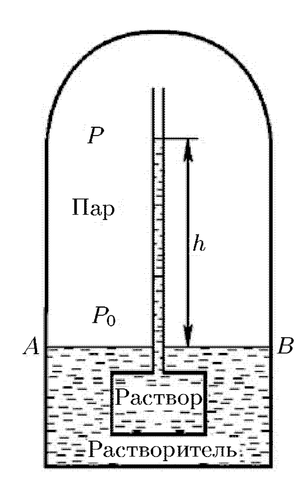


Рис. 144

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}} \frac{P_{\text{осм}}}{P_0}.$$

Если раствор слабый, то различием между плотностью раствора и растворителя можно пренебречь. В этом приближении $\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{ж}} = n_{\text{п}}/n$, где $n_{\text{п}}$ — число молекул пара, а n — растворителя в единице объема. Кроме того, по закону Вант Гоффа $P_{\text{осм}} = n'kT$, а по уравнению Клапейрона $P_0 = nkT$ (n' — число молекул растворенного вещества в единице объема раствора). Используя эти соотношения, нетрудно получить

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n'}{n} = \frac{\nu'}{\nu}, \qquad (125.1)$$

где ν' и ν — числа молекул растворенного вещества и растворителя в единице объема раствора. Таким образом, *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над поверхностью слабого раствора нелетучего вещества равно отношению числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя*. Этот закон был установлен французским химиком Раулем (1830–1901) и носит его имя.

§ 126. Повышение точки кипения и понижение точки замерзания раствора

1. Пусть AB — кривая испарения чистого растворителя (рис. 145). Кривая испарения $A'B'$ для насыщенного раствора нелетучего вещества должна идти ниже, так как давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Пусть P означает внешнее давление. Поддерживая его постоянным, будем нагревать растворитель и раствор, т. е. изменять их состояние вдоль изобары AC.

В точках A и A', где изобара пересекает кривые испарения растворителя и раствора, эти жидкости закипят. Обозначим температуры этих точек через T и T' соответственно. Мы видим, что *при одном и том же давлении температура кипения раствора T' выше температуры кипения чистого растворителя T.*

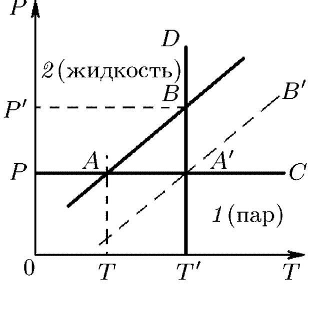


Рис. 145

Для вычисления T' через точку A' проведем изотерму $A'D$. Она пересечет кривую испарения чистого растворителя в точке B, давление в которой обозначим через P'. Очевидно, T' будет температурой кипения чистого растворителя под давлением P'. Если раствор слабый, то стороны треугольника $AA'B$ можно считать прямолинейными. По закону Рауля

$$\frac{P'-P}{P'} = \frac{\nu'}{\nu}.$$

По уравнению Клапейрона–Клаузиуса, если пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара,

$$\frac{P'-P}{T'-T} = \frac{q_{12}}{Tv_{\text{п}}} = \frac{q\mu P}{RT^2},$$

где q_{12} — удельная теплота испарения, а μ — молярная масса пара растворителя. Почленным делением находим

$$\frac{T'-T}{P'} = \frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12} P},$$

или, пренебрегая различием P и P',

$$T'-T = \frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}}. \qquad (126.1)$$

Этот результат можно также представить в виде

$$T'-T = \frac{P_{\text{осм}}T}{\nu\mu q_{12}}. \qquad (126.2)$$

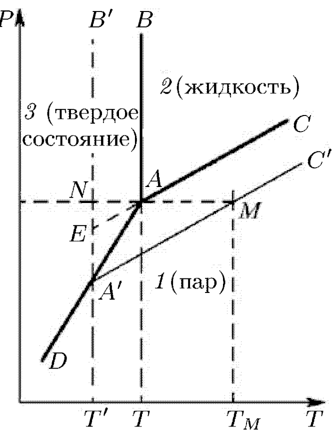


Рис. 146

2. Аналогично покажем, что *температура замерзания раствора нелетучего вещества T' ниже температуры замерзания чистого растворителя T*. Пусть A — тройная точка чистого растворителя (рис. 146), в которой сходятся кривая плавления AB, кривая испарения AC и кривая возгонки AD. Поскольку в дальнейшем мы будем иметь дело с малыми изменениями температуры и давления, нам понадобятся только малые отрезки этих кривых. Их, как и в предыдущем рассмотрении, можно считать прямолинейными.

Существенно, что кривая возгонки DA поднимается круче кривой испарения AC (см. § 116). Что касается кривой плавления AB, то она поднимается настолько круто ($|v_{ж} - v_{тв}| \ll v_{п}$), что ее можно считать вертикальной. Иными словами, можно считать, что температура плавления не зависит от давления и равна температуре в тройной точке A. Кривая испарения раствора $A'C'$, как мы видели, идет ниже кривой испарения чистого растворителя AC. Поэтому тройная точка чистого растворителя A' лежит левее тройной точки раствора A. Проведя через A' вертикальную прямую, найдем кривую плавления раствора $A'B'$. Ее смещение AN относительно AB дает понижение точки плавления раствора. С другой стороны, длина отрезка AM дает повышение точки кипения раствора. Как видно из рисунка,

$$\frac{NA}{AM} = \frac{EN}{A'E}.$$

Из уравнения Клапейрона–Клаузиуса для возгонки и испарения следует

$$\frac{A'N}{EN} = \frac{q_{13}}{q_{12}}.$$

Отсюда

$$\frac{A'N - EN}{EN} = \frac{A'E}{EN} = \frac{q_{13} - q_{12}}{q_{12}} = \frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

Замечая еще, что $AM = \dfrac{\nu'}{\nu}\,\dfrac{RT^2}{\mu q_{12}}$, $NA = T - T'$, получаем

$$T' - T = -\frac{\nu'}{\nu}\,\frac{RT^2}{\mu q_{23}}, \tag{126.3}$$

или

$$T' - T = -\frac{P_{осм}T}{\nu\mu q_{23}}. \tag{126.4}$$

Согласно (126.2) и (126.4) *повышение точки кипения и понижение точки затвердевания раствора зависит только от числа молей растворенного вещества, приходящихся на единицу объема растворителя, но не зависит от химической природы этого вещества*. В частности, если растворено два или несколько веществ, то изменения температур кипения и затвердевания растворов равны сумме изменений, вызванных каждым из этих веществ в отдельности. Однако эти изменения зависят от химической природы растворителя.

ЗАДАЧИ

1. Один грамм обыкновенного сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ растворен в 100 см^3 воды. Определить повышение точки кипения этого раствора при нормальном атмосферном давлении. Плотность воды при 100 °C равна 0,96 г/см^3.

Решение. Молярная масса сахара 342 г/моль; $\nu' = \dfrac{1}{342 \cdot 10^2}$; $\mu\nu = 0{,}96$; $q = 539$ кал/г; $R = 1{,}98$ кал/моль; $T = 373$ К.

Подставляя эти данные в формулу (126.1), получим $T' - T = 0{,}0156\,^\circ\mathrm{C}$.

2. В предыдущей задаче определить понижение точки замерзания раствора сахара.

Ответ. $T' - T = -0{,}0543\,^\circ\mathrm{C}$.

§ 127. Правило фаз

1. Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из нескольких фаз. Для характеристики состава фазы надо указать количества химически однородных веществ, из которых она состоит. Если фазы не находятся в равновесии, то эти количества могут меняться в более или менее широких пределах и притом независимо друг от друга. Однако это будет не так, если система находится в термодинамическом равновесии. В этом случае между веществами, входящими в состав фазы, будут существовать определенные количественные соотношения. Поэтому достаточно указать содержание не всех веществ, входящих в фазу, а только некоторых. Количества остальных определятся условиями термодинамического равновесия. *Минимальное число химически однородных веществ, заданием которых однозначно определяется состав каждой фазы системы в состоянии термодинамического равновесия, называется числом компонентов системы.* Сами эти вещества называются *независимыми компонентами*, или просто *компонентами*, системы. Их количества в системе могут задаваться произвольно и независимо друг от друга. Выбор компонентов не однозначен. Какие вещества принять за компоненты — это не имеет значения. Важно их число. Если число независимых компонентов одно, то система называется *однокомпонентной*, если два, то *двухкомпонентной*, или *бинарной*, и т. д.

Возьмем, например, равновесную систему, состоящую из жидкой воды, льда и водяного пара при определенных давлениях и температуре. Это однокомпонентная трехфазная система. В качестве компонента можно взять всю массу воды в системе, ибо условия термодинамического равновесия однозначно определяют, как эта масса распределяется между жидкой, твердой и газообразной фазами. В частности, в зависимости от значений P и T может оказаться, что одна или две из этих фаз будут отсутствовать. Но в качестве компонента можно взять, например, и весь водород, содержащийся в системе, так как его заданием также однозначно определится состав всех фаз системы. Действительно, число атомов водорода должно вдвое превышать число атомов кислорода, поскольку эти атомы не свободны, а входят в систему в связанном состоянии в виде молекул воды H_2O.

В анализе этого примера можно пойти дальше. При повышении температуры молекулы H_2O диссоциируют с образованием молекул O_2 и H_2. Водород и кислород растворяются в жидкой воде, причем растворимость кислорода больше. Кроме того, в воде присутствуют комплексы молекул H_2O типа $(H_2O)_n$. Если бы все эти частицы образовывались в системе в результате диссоциации и ассоциации молекул

воды, то их число в каждой фазе однозначно определялось бы условиями равновесия. Система по-прежнему была бы однокомпонентной. Именно так обстоит дело в отношении комплексов молекул $(H_2O)_n$. С молекулами O_2 и H_2 положение другое. К системе можно добавлять произвольное количество водорода и кислорода. При этом условии система становится двухкомпонентной. За независимые компоненты можно взять общую массу водорода и общую массу кислорода. Условия термодинамического равновесия позволяют однозначно определить, сколько молекул O_2 и H_2 останутся в свободном состоянии, а сколько соединятся в молекулы воды H_2O; сколько молекул O_2 и H_2 останется в газообразной фазе, а сколько перейдет в раствор, и т. д. Короче говоря, эти условия однозначно определяют состав каждой фазы системы.

В качестве другого примера рассмотрим насыщенный водный раствор какой-либо соли с нерастворенным твердым осадком в нем и насыщенным паром над этим раствором. В отношении твердой фазы этой системы предположим, что нерастворенная соль не содержит воды в произвольных количествах. Последняя может входить в молекулы соли в совершенно определенной пропорции в виде кристаллизационной воды. Рассматриваемая система является двухкомпонентной. Состав каждой фазы ее в состоянии равновесия однозначно определится, если задать, например, количество воды и безводной соли. В самом растворе могут присутствовать комплексы молекул воды $(H_2O)_n$, ионы, на которые распадаются молекулы соли, гидраты и пр. Однако, как уже указывалось выше, наличие таких частиц не влияет на число компонентов системы, так как мы не можем произвольно менять их количества.

Трудно указать общее правило для определения числа компонентов, хотя в частных случаях это обычно не встречает особых затруднений.

2. Каждый компонент в системе распределяется по фазам, из которых она состоит. Если фазы граничат друг с другом, то компоненты могут переходить из одной фазы в другую. В состоянии термодинамического равновесия устанавливается вполне определенное распределение компонентов по фазам. Выведем необходимые условия термодинамического равновесия. Допустим, что равновесие установилось. Необходимо, чтобы оно сохранялось по отношению к переходу каждого компонента из одной фазы в другую. Поэтому при рассмотрении нарушений равновесия можно предположить, что количества компонентов во всех фазах остаются неизменными, за исключением одного, который может переходить из одной фазы в другую. Тогда система будет вести себя как однокомпонентная, и к ней применимо условие фазового равновесия (112.1), выведенное для химически однородной (однокомпонентной) системы. Таким образом, *если фазы граничат друг с другом, то в состоянии равновесия удельные термодинамические потенциалы каждого компонента во всех фазах должны быть одинаковы*. Кроме того, во всех фазах должны быть одинаковы температуры и давление.

3. Пусть число компонентов в системе равно k, а число фаз, находящихся в равновесии, n. Тогда условия равновесия можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(1)} &= \varphi_1^{(2)} = \ldots = \varphi_1^{(n)}, \\ \varphi_2^{(1)} &= \varphi_2^{(2)} = \ldots = \varphi_2^{(n)}, \\ \varphi_k^{(1)} &= \varphi_k^{(2)} = \ldots = \varphi_k^{(n)}. \end{aligned} \qquad (127.1)$$

Нижний индекс означает номер компонента, а верхний, заключенный в скобки, — номер фазы. Так, $\varphi_2^{(3)}$ означает удельный термодинамический потенциал второго компонента в третьей фазе. Каждый из этих потенциалов определяется составом соответствующей фазы и зависит также от температуры T и давления P, которые одинаковы для всей системы. Состав фаз определяется концентрациями компонентов в ней, т. е. отношениями масс компонентов в фазе к массе всей фазы. Эти концентрации, однако, не независимы, так как их сумма равна единице. Поэтому состав фазы определяется не k, а $k-1$ независимыми аргументами. Число таких аргументов во всех n фазах будет $n(k-1)$. Присоединив к ним температуру и давление, получим всего $n(k-1)+2$ неизвестных, входящих в уравнения (127.1). Число уравнений равно $k(n-1)$. Чтобы эти уравнения не были противоречивыми, необходимо, вообще говоря, чтобы это число не превышало числа неизвестных, т. е. $k(n-1) \leqslant n(k-1)+2$. Отсюда получаем

$$n \leqslant k + 2. \qquad (127.2)$$

Таким образом, *число фаз, которые могут находиться в равновесии между собой, может превышать число компонентов не более чем на два*. Это положение было установлено Гиббсом и называется *правилом фаз Гиббса*. В частном случае однокомпонентных систем оно уже было доказано нами в § 116.

Приведенное доказательство предполагает, что $n(k-1)$ уравнений, образующих систему (127.1), *независимы*. Обоснованием этого предположения может служить следующее замечание. Так как число различных атомов, а с ними и химических соединений конечно, то крайне невероятно, что среди функций $\varphi_1^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \ldots$ найдутся одинаковые. Столь же невероятно, что между этими функциями существует какая-то функциональная связь. Можно не считаться с возможностью таких связей по той же причине, по которой мы не считаемся с возможностью столкновений между молекулами газа, когда рассматриваем их как геометрические точки.

Кроме того, доказательство предполагает, что физическое состояние фазы, помимо ее состава, определяется еще *двумя* параметрами: давлением P и температурой T. Если систему поместить в магнитное поле, то к этим параметрам надо добавить также напряженность магнитного поля. Тогда вместо (127.2) мы получили бы $n \leqslant k+3$. Вообще

$$n \leqslant k + r,$$

где r — число независимых параметров, определяющих физическое состояние фазы при заданном ее составе. Но мы ограничимся в дальнейшем случаем $r = 2$.

4. Физическое состояние каждой фазы определяется $k+1$ координатами: температурой, давлением и $k-1$ концентрациями компонентов. На геометрическом языке это означает что состояние определяется точкой в пространстве $k+1$ измерений, по координатным осям которого отложены значения указанных координат. Такое пространство будем называть *изображающим пространством*, а его точки, изображающие состояние системы — *изображающими точками*. Для однокомпонентных систем изображающее пространство будет двухмерным (плоскость), для двухкомпонентных — трехмерными, для систем с большим числом компонентов — многомерным. С другой стороны, общее число параметров, определяющих состояние неравновесной системы, как мы видели, равно $k(n-1)+2$. Если n фаз, из которых состоит система, находится в равновесии друг с другом, то эти параметры не независимы, а связаны $k(n-1)$ соотношениями. Число независимых параметров, называемое *числом степеней свободы*, или *вариантностью*, термодинамической системы, будет $f = n(k-1) + 2 - k(n-1)$, т. е.

$$f = k + 2 - n. \tag{127.3}$$

Отсюда следует, что совокупность точек изображающего пространства, в которых находятся в равновесии n фаз, образует в этом пространстве подпространство f измерений. Для однофазной системы ($n = 1$) получаем $f = k+1$, т. е. возможные изображающие точки заполняют область $k+1$ измерений. При $n = 2$ ($f = k$) изображающие точки располагаются в подпространстве k измерений, при $n = 3$ ($f = k-1$) — в подпространстве $k-1$ измерений и т. д. Наконец, при $n = k+2$ ($f = 0$) подпространство изображающих точек вырождается в точку. По аналогии с тройной точкой ее можно называть $(k+2)$-*кратной точкой*. При $f = 0$ система называется *инвариантной*, или *нонвариантной*. Для нее давление, температура и все концентрации определены однозначно. При $f = 1$ ($n = k+1$) система называется *моновариантной*, или *унивариантной*, при $f = 2$ ($n = k$) — *дивариантной*, или *бивариантной*, при $f \geqslant 3$ ($n \leqslant k-1$) — *поливариантной*.

§ 128. Диаграммы состояния бинарных смесей

1. Как мы видели, состояние многокомпонентной системы можно представлять точкой в пространстве $k+1$ измерений (k — число компонентов системы). По осям координат откладываются температура T, давление P и концентрации каких-либо $k-1$ компонентов. В изображающем пространстве можно выделить подпространства меньшего числа измерений, точки которых соответствуют равновесию двух или нескольких фаз. Если это сделать, то получится так называемая *диаграмма состояния системы*. При $k = 1$ и $k = 2$ изображающими пространствами будут плоскость и обыкновенное трехмерное

пространство. В этих случаях указанный графический метод обладает геометрической наглядностью и часто применяется. Случай $k = 1$ был рассмотрен в предыдущей главе. Обратимся теперь к случаю $k = 2$ (двухкомпонентные, или бинарные, системы). Диаграмма состояния трехмерна. Обычно рассматривают сечение ее либо плоскостью $T = \text{const}$, либо плоскостью $P = \text{const}$. Для конкретности будем пользоваться сечениями $P = \text{const}$. Так мы поступали уже в § 123 при рассмотрении взаимной растворимости тел. Для иллюстрации метода диаграмм состояния рассмотрим кипение жидких смесей и плавление твердых сплавов.

2. Закономерности кипения жидких смесей эмпирически были исследованы русским химиком Д. П. Коноваловым (1856–1929). Их термодинамическое обоснование было дано Гиббсом. Допустим, что две жидкости смешиваются друг с другом в произвольных количествах. Примером может служить смесь жидких азота и кислорода (рис. 147). Как показали экспериментальные исследования, диаграмма состояния такой смеси (точнее, ее сечение плоскостью $P = \text{const}$) состоит из тех областей. Заштрихованная область изображает двухфазное состояние системы, состоящее из жидкой смеси и ее пара. Эта область ограничена снизу *кривой жидкости* ALB, сверху — *кривой пара* AGB. Ниже кривой ALB система однофазна и состоит из однородной смеси жидкостей, выше кривой AGB — также однофазна, но состоит из смеси паров тех же жидкостей. Диаграмма состояния такого типа называется «сигарой». Левая вертикальная прямая соответствует стопроцентному содержанию жидкости *1* (азот), правая — стопроцентному содержанию жидкости *2* (кислород). Пересечем «сигару» горизонтальной прямой M_1GCLM_2. В точке L система находится в жидком состоянии, причем количества жидкостей *1* и *2* в ней относятся как длины отрезков M_2L и M_1L. В точке G система газообразна с относительными содержаниями жидкостей *1* и *2*, пропорциональными соответственно отрезками M_2G и M_1G. Наконец, в точке C имеется смесь пара и жидкости. Массы азота и кислорода в ней относятся как длины отрезков M_2C и M_1C, а массы жидкости и пара — как длины отрезков GC и LC соответственно (правило рычага).

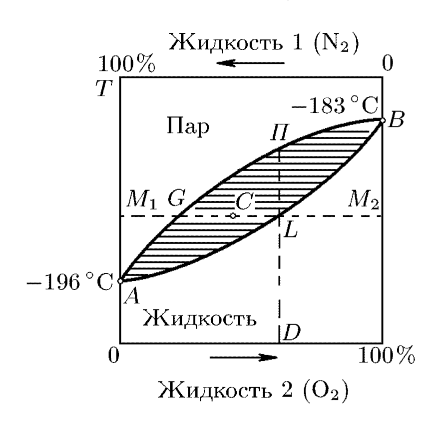


Рис. 147

Исследуем теперь характер кипения жидкости. Допустим сначала, что жидкость нагревается в закрытом сосуде, например в цилиндре с поршнем, причем внешнее давление на поршень поддерживается постоянным. Образующиеся пары остаются в системе, так что ее хими-

ческий состав не меняется. Поэтому процесс нагревания изображается вертикальной прямой $DL\Pi$. В точке L жидкость начинает кипеть. По мере нагревания температура кипения повышается и одновременно увеличивается содержание пара в системе. В точке Π, где система состоит только из одного пара, кипение прекращается. Таким образом, у смеси жидкостей нет определенной точки кипения. Все точки кипения (при данном составе и давлении) располагаются в пределах вертикального отрезка $L\Pi$, причем каждой точке кипения соответствует вполне определенное соотношение между количествами пара и жидкости.

Допустим теперь, что нагревание производится в открытом сосуде. Образующиеся пары удаляются из системы. Достигнув точки L, смесь жидкостей снова закипит. Однако состояние насыщенного пара смеси при температуре точки L изображается не этой точкой, а точкой G, расположенной левее. Насыщенный пар смеси обладает бо́льшим содержанием азота, чем смесь в точке L. Образующиеся пары являются насыщенными, а потому уносят из системы относительно больше азота, чем кислорода. Система при нагревании будет обогащаться кислородом. Нагревание изображается линией LB. В конце концов, когда будет достигнута точка B, в системе останется один только кислород. На этом явлении основана *ректификация*, т. е. разделение жидкостей, состоящих из двух иди большего числа компонентов. В этом методе смесь, подлежащая разделению, подвергается многократному испарению и конденсации образующихся паров.

Если проанализировать экспериментальные диаграммы состояния бинарных смесей органических и неорганических жидкостей, то под тип «сигары» подходит столь большое количество их, что этот тип с полным основанием можно назвать «*нормальным*». Диаграммы такого типа дают в особенности вещества, близкие по химическому составу (бензол-толуол, гексан-октан, метиловый и этиловый спирты и т. д.).

3. Существуют, однако, диаграммы состояния другого типа. Они представлены на рисунках 148 и 149. Например, для смеси ацетона

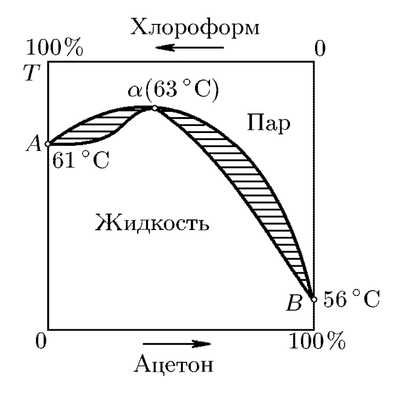


Рис. 148

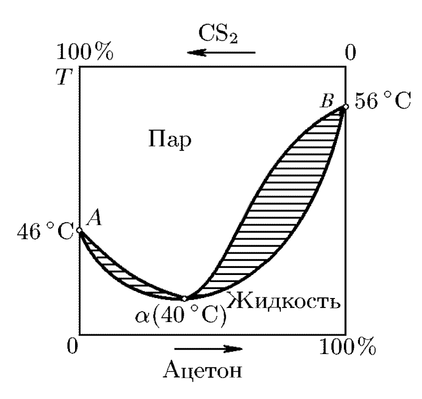


Рис. 149

и хлороформа или смеси H_2O с HNO_3 кривые жидкости и пара имеют максимум в точке α, где они касаются друг друга. Для смеси ацетона и сероуглерода или смеси воды и этилового спирта эти кривые имеют минимум, где они также касаются между собой. Диаграмма состояния с максимумом встречаются реже, чем с минимумом. На диаграммах состояния как того, так и другого типа состав жидкости и пара в точке касания α один и тот же. Смесь, состав которой соответствует точке α, называется *азеотропной*.

Допустим, что нагревание производится в открытом сосуде. Азеотропная смесь будет иметь вполне определенную температуру кипения, выкипая целиком, подобно химически чистому веществу. Если же смесь не азеотропна, то в случае рис. 148 кипение приводит к перемещению изображающей точки в положение α, независимо от того, каково было начальное состояние. Таким образом, в результате кипения получается азеотропная смесь жидкостей, которая дальше кипит как химически однородная жидкость. В случае рис. 149 нагревание жидкой смеси приводит к перемещению изображающей точки либо в положение B, либо в положение A, в зависимости от того, находилась ли начальная точка правее или левее точки α.

4. Приведенная выше диаграмма состояния смеси азота и кислорода (рис. 147) имеет форму сигары при атмосферном давлении. При повышении давления характер диаграммы не изменяется. Так будет, однако, происходить до тех пор, пока мы не достигнем критического давления азота, равного 33,5 атм (критическое давление кислорода выше и равно 49,7 атм). При таком и более высоких давлениях разделение чистого азота на жидкую и газообразную фазы, становится уже невозможным. Поэтому ясно, что левый конец «сигары» должен оторваться от соответствующей вертикальной прямой, и диаграмма состояния приобретает вид, схематически представленный на рис. 150. Кривые пара и жидкости смыкаются в некоторой точке K, называемой *критической*. Наличие такой точки означает, что разделение смеси на жидкую и газообразную фазы возможно только для состояний, ограниченных замкнутой кривой $BGKB$. Вне этой кривой двухфазное состояние невозможно, а подразделение вещества на жидкость и газ приобретает условный характер.

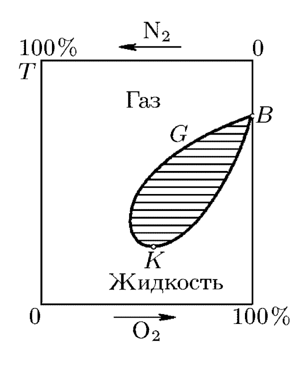


Рис. 150

Отметим в связи с этим своеобразное явление, относящееся к конденсации газообразных смесей. При рассмотрении этого явления более удобно пользоваться диаграммой не T, c, а P, c (c — концентрация). Возьмем участок диаграммы состояния в окрестности критической точки (рис. 151). В переменных P, c область двухфазного состояния расположена ниже, а не выше критической точки. При изотермическом сжатии состояние системы

будет изменяться вдоль вертикальной прямой AB. Конденсация газовой смеси начинается в точке A. Здесь количество жидкости равно нулю. По мере сжатия жидкая фаза будет расти. В точке C отношение масс жидкости и пара равно отношению отрезков MC и CN. Однако при дальнейшем сжатии количество жидкости опять начинает уменьшаться, пока в точке B жидкость не исчезнет совсем. Это явление называется *обратной конденсацией*.



Рис. 151

5. Рассмотрим теперь диаграммы состояния твердых и жидких смесей. Возможны диаграммы типа сигары (например, для Ag–AU, Cu–Ni, AgCl–NaCl), диаграммы с минимумом (например, Cr–Fe, Ti–Zr, LiCl–NaCl) и максимумом (например, Na_2SO_4–$CaSO_4$, стеарин–пальмитин). Ко всем этим диаграммам применимы рассуждения, приведенные выше для жидких и газообразных смесей. Например, на рис. 152 приведена диаграмма состояния для сплава золота и серебра. Область над верхней кривой изображает жидкое, под нижней кривой — твердое состояние тела. Заштрихованная область между обеими кривыми — двухфазную систему, состоящую из жидкости и твердого тела. При нагревании твердого сплава на

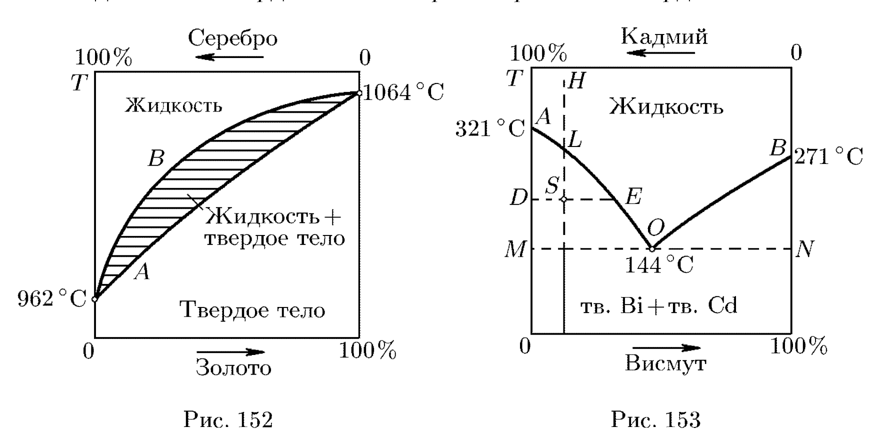


Рис. 152 Рис. 153

кривой A начинается плавление. По мере повышения температуры увеличивается содержание жидкой смеси, пока на кривой B вся смесь не перейдет в жидкое состояние. Точки плавления смеси при заданном составе заполняют конечный температурный интервал, причем точке плавления соответствует вполне определенное соотношение между твердой и жидкой фазами.

6. Совсем другой характер имеют диаграммы состояния для систем висмут–кадмий (рис. 153) или свинец–сурьма. Они характеризуются тем, что оба компонента, входящие в состав системы, не образуют

смешанных кристаллов. Точки A и B являются точками плавления чистых кадмия и висмута. Добавление к кадмию висмута понижает точку затвердевания жидкого раствора висмута и кадмия. С увеличением концентрации висмута кривая затвердевания раствора идет вниз. Аналогично ведет себя кривая затвердевания раствора кадмия в висмуте. Обе кривые пересекаются в точке O, называемой *эвтектической точкой*. Область выше кривой AOB изображает однородную жидкую смесь висмута и кадмия. Область ниже горизонтальной прямой MON изображает двухфазную систему, состоящую из кристаллов висмута и кристаллов кадмия. Область, ограниченная замкнутой кривой $AOMA$, представляет двухфазную систему из кристаллов кадмия и жидкого расплава кадмия с висмутом. Состав жидкого расплава один и тот же во всех точках всякой горизонтальной прямой DE, пересекающей рассматриваемую область. Он определяется точкой пересечения E указанной прямой с участком кривой плавления AEO, где все вещество существует в виде жидкого расплава. Содержание жидкой и твердой частей в какой-либо точке S рассматриваемой области определяется обычным правилом рычага: количества твердого кадмия и жидкого расплава обратно пропорциональны длине отрезков DS и SE. Аналогично, область, ограниченная замкнутой кривой $OBNO$, представляет двухфазную смесь состоящую из кристаллов висмута и жидкого расплава этого металла с кадмием.

Рассмотрим процесс затвердевания жидкой смеси при ее охлаждении вдоль вертикальной прямой HL. В точке L из расплава начнут выделяться кристаллы вдоль кадмия. Система обогащается висмутом, и температура затвердевания ее понижается. Дальше процесс затвердевания идет вдоль кривой LEO до эвтектической точки O. В этой точке понижение температуры прекращается, пока не затвердеет вся жидкость. В точке O будут продолжать выпадать кристаллы оставшегося в жидкости кадмия и начнет кристаллизоваться висмут. При этом относительное содержание кадмия и висмута остается неизменным в течение всего процесса кристаллизации. Эвтектическая точка O является *равновесной точкой сосуществования трех фаз*: жидкой смеси кадмия с висмутом, кристаллов кадмия и кристаллов висмута. Поскольку в эвтектической точке кристаллизация обоих компонентов происходит одновременно, кристаллическая смесь в этой точке состоит из очень мелких кристалликов кадмия и висмута. Она называется *эвтектической смесью*, или *эвтектикой*. Слева от эвтектической точки в области, расположенной ниже прямой MN, в эвтектическую смесь вкраплены ранее выделившиеся более крупные кристаллы кадмия, а справа — висмута.

Глава XII
СИММЕТРИЯ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

§ 129. Симметрия тел

1. Симметрия тела выражает свойства его совмещаться с самим собой при определенных перемещениях, называемых *преобразованиями* или *операциями симметрии*. Эти перемещения не должны сопровождаться растяжениями, сжатиями, сдвигами и другими деформациями, при которых изменяются расстояния между точками тела. К преобразованиям симметрии относятся: 1) *параллельный перенос* всех точек тела на определенное расстояние (*трансляция*); 2) *поворот тела* вокруг некоторой оси на определенный угол; 3) *отражение в плоскости*; 4) *инверсия* или *отражение в точке*, а также все комбинации таких преобразований.

Под отражением тела в плоскости Π понимают операцию, в результате которой каждая точка тела переходит в точку, симметрично расположенную с ней относительно этой плоскости (рис. 154). Если плоскость Π принять за координатную плоскость XY прямоугольной системы координат, то при отражении в этой плоскости точка (x, y, z) переходит в точку $(x, y, -z)$. В случае двукратного и вообще четного числа отражений в одной и той же плоскости получается тождественное преобразование, при котором тело возвращается в исходное положение. Примером отражения в плоскости может служить переход от тела к его мнимому оптическому изображению в плоском зеркале.

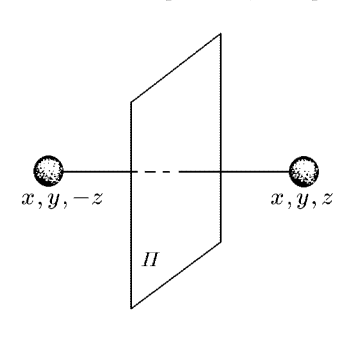


Рис. 154

Все операции симметрии могут быть сведены к последовательно выполняемым операциям отражения в плоскости. Так, поворот на угол α можно получить путем двух последовательных отражений в двух плоскостях OA и OB, пересекающихся на оси поворота O под углом $(1/2)\,\alpha$ (рис. 155). Если ось поворота O удалить в бесконечность, т. е. выполнить два отражения в двух параллельных плоскостях, то поворот перейдет в параллельный перенос (трансляцию). Если выполнить последовательно три отражения в координатных плоскостях $x = \text{const}$, $y = \text{const}$, $z = \text{const}$, то точка (x, y, z) перейдет в точку $(-x, -y, -z)$. В результате получается инверсия, или отражение в начале координат. Таким образом, *симметрию любого тела можно описать с помощью одних только операций отражения*. Од-

нако для большей наглядности удобнее при таком описании пользоваться и сложными операциями симметрии, сводящимися к последовательно выполняемым отражениям в плоскостях.

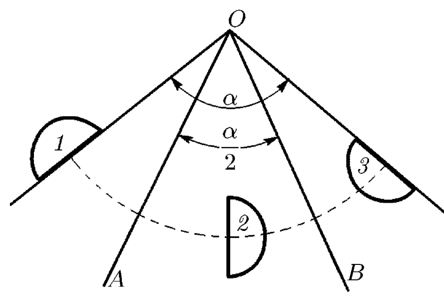


Рис. 155

Определенные геометрические точки, прямые и плоскости, симметрично расположенные относительно тела, называются его *элементами симметрии*. К ним относятся *ось симметрии*, *плоскость симметрии*, *зеркально-поворотная ось*, *центр симметрии* и пр. Совокупность всех элементов симметрии тела называется его *группой симметрии*. Группы симметрии, содержащие только операции отражения, поворота и инверсии, но не содержащие трансляций, называются *точечными группами*. Такие группы оставляют на месте по крайней мере одну точку тела и описывают симметрию *конечных фигур*: атомов, молекул, многогранников и пр. Группы симметрии, содержащие, наряду с перечисленными операциями, также трансляции, описывают симметрию *бесконечных систем* с периодической структурой. Они называются *пространственными группами*.

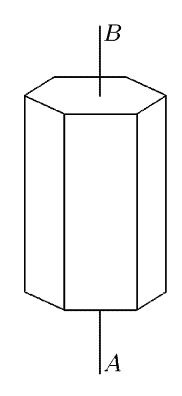


Рис. 156

2. Если тело переходит само в себя при повороте на угол $\varphi_n = 2\pi/n$ $(n = 1, 2, 3, 4, \ldots)$ вокруг некоторой оси, то эта ось называется *поворотной осью* или *осью симметрии n-го порядка*. В дальнейшем ради краткости условимся обозначать одним и тем же символом элемент симметрии и соответствующее ему преобразование. Так, поворотную ось n-го порядка и поворот вокруг нее на угол $2\pi/n$ будем обозначать одним и тем же символом C_n. Если $n = 1$, тело поворачивается на угол $\varphi_1 = 2\pi$, т. е. возвращается в исходное положение. Такой поворот, следовательно, есть тождественное преобразование. Ему самому по себе не соответствует никакая симметрия. При повороте на угол $\varphi = p(2\pi/n)$, где n — целое число, тело, очевидно, также переходит само в себя. Угол φ можно представить в виде $\varphi = 2\pi : (n/p)$. Отсюда видно, что если n кратно p, то рассматриваемая поворотная ось C_n будет одновременно поворотной осью более низкого порядка n/p, т. е. осью $C_{n/p}$. Так, геометрическая ось AB правильной шестигранной призмы (рис. 156) является поворотной осью шестого, третьего и второго порядков.

3. Если тело переходит само в себя в результате зеркального отражения в некоторой плоскости, то эту плоскость называют *плоскостью симметрии*. Ее, а также соответствующую операцию отражения обо-

значают буквой σ. Так, человеческое тело, если отвлечься от расположения внутренних органов (сердце находится слева), имеет плоскость симметрии, которая делит его на две похожие половины: правую и левую.

Наличие в теле поворотной оси любого порядка еще не означает, что в нем есть плоскость симметрии, проходящая через эту ось. Так, правильная шестигранная призма (рис. 156) имеет шесть плоскостей симметрии, проходящих через ось AB. Если взять совокупность таких призм с общей осью, произвольно повернутых относительно друг друга, то поворотная ось сохранится, однако плоскостей симметрии, проходящих через эту ось, вообще говоря, не будет.

4. Операция поворота тела вокруг неподвижной оси на угол $2\pi/n$ с одновременным отражением его в плоскости, перпендикулярной к той же оси, называется *зеркально-поворотным преобразованием*. Если в результате такого преобразования тело переходит само в себя, то соответствующую ось называют *зеркально-поворотной осью n-го порядка*. Так, система из четырех точек $ABCD$ на рис. 157 обладает зеркально-поворотной осью четвертого порядка. Очевидно, эта ось является также обычной поворотной осью второго порядка. Зеркально-поворотные преобразования и ось будем обозначать через S_n.

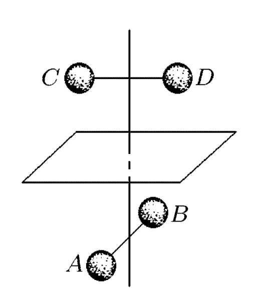


Рис. 157

Легко видеть, что при нечетном n зеркально-поворотная ось n-го порядка не является новым элементом симметрии, а сводится к комбинации поворотной оси n-го порядка C_n и перпендикулярной к ней плоскости симметрии σ. (Поэтому при рассмотрении зеркально-поворотных осей достаточно ограничиться осями четных порядков.) Действительно, повторим операцию S_n n раз. Тело повернется на угол 2π, претерпев нечетное число отражений. Все эти операции эквивалентны однократному отражению в плоскости σ. Так как каждая из них совмещает тело само с собой, то тем же свойством обладает и операция σ. Это показывает, что плоскость σ является плоскостью симметрии тела. Учтя это, произведем над телом преобразования σ и S_n — тело перейдет само в себя. Но совокупность операций σ и S_n эквивалентна одному повороту C_n. Значит, ось S_n является поворотной осью тела n-го порядка.

5. Если при инверсии относительно некоторой точки O тело переходит само в себя, то точка O называется *центром симметрии* тела. Допустим, что тело имеет зеркально-поворотную ось второго порядка S_2. Докажем, что в этом случае точка O, в которой ось S_2 пересекает соответствующую ей плоскость Π, будет центром симметрии тела. Действительно, поворот вокруг оси S_2 на $180°$ (рис. 158) переводит точку A в положение A'. Отражение в плоскости Π переводит точку A' в положение B. Так как S_2 есть зеркально-поворотная ось, то в положении B должна находиться точка тела, идентичная с точкой A.

Но точки A и B симметрично расположены относительно точки O. Это значит, что точка O является центром симметрии тела. Таким образом, *если в теле есть зеркально-поворотная ось второго порядка, то в нем есть и центр симметрии*. Обратно, *если в теле есть центр симметрии, то в нем имеются и зеркально-поворотные оси второго порядка и притом, как нетрудно заметить, таких осей бесконечно много*.

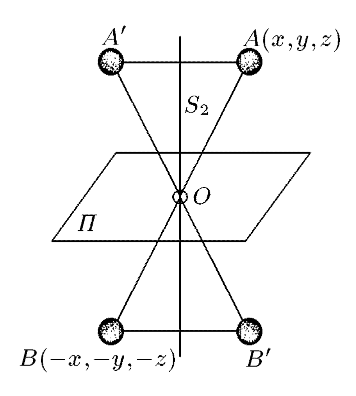


Рис. 158

Из рис. 158 видно также, что три элемента: центр симметрии, поворотная ось второго порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии не независимы. Существование любой пары таких элементов симметрии влечет и существование третьего. Действительно, допустим, например, что в теле есть центр симметрии и поворотная ось второго порядка. Тогда, если тело содержит точку A, то из-за наличия поворотной оси оно должно содержать также точку A', а из-за наличия центра симметрии — точки B и B'. Но точки A' и B, A и B' симметрично расположены относительно плоскости $П$. Следовательно, $П$ есть плоскость симметрии.

6. При отражении тела в плоскости может получиться тело, вполне идентичное с исходным — оба тела можно совместить друг с другом одними только поворотами. Но может получиться тело, хотя и похожее на исходное, однако отличающееся от него примерно так, как правая рука отличается от левой. Никакими поворотами такие два тела нельзя совместить друг с другом. Первый случай будет иметь место всегда, когда тело достаточно симметрично, а именно имеет плоскость симметрии или зеркально-поворотную ось, в частности центр симметрии; второй — когда тело этими элементами симметрии не обладает. Органическая химия дает многочисленные примеры, когда молекулы вещества состоят из одних и тех же атомов, но встречаются в двух неидентичных модификациях: одна может быть получена из другой путем зеркального отражения. Такие молекулы называются *зеркальными изомерами*, или *стереоизомерами*. Само явление получило название *зеркальной изомерии*. Оно было открыто Пастером (1822–1895). Приведем простейший пример. Возьмем молекулу метана CH_4. Она имеет форму тетраэдра с атомом углерода в центре и четырьмя атомами водорода в его вершинах. Такая молекула имеет плоскости симметрии, а потому зеркальной изомерией не обладает. Не обладает зеркальной изомерией и молекула, в которой один из атомов водорода заменен хлором, а также молекула, в которой один из атомов водорода заменен хлором, а другой — бромом. (В таких молекулах есть, по крайней мере, одна плоскость симметрии.) Однако если третий атом водорода заменить йодом, то получится молекула CHClBrI, которая

может существовать в виде двух различных стереоизомеров, как это видно из рис. 159 (атом C не изображен).

Физические свойства одного изомера можно представить себе как свойства другого изомера, полученные отражением в плоскости. Эти свойства могут отличаться друг от друга только в том же отношении, в каком правое отличается от левого. В частности, в растворах стереоизомеры вращают плоскость поляризации линейно поляризованного света в противоположных направлениях: один вправо, другой — влево. (Предполагается, что свет распространяется к глазу наблюдателя.) По этому признаку один из изомеров называют *правым*, другой — *левым*.

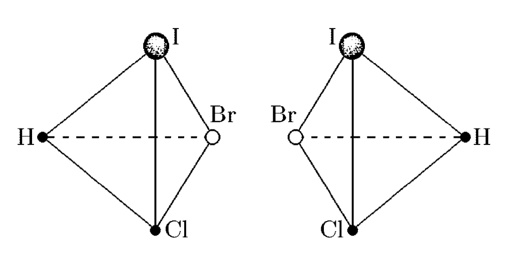


Рис. 159

Химические реакции между правыми изомерами различных веществ A и B протекают так же, как и между левыми, — один из этих процессов является зеркальным изображением другого. По той же причине одинаково реагируют правый изомер A с левым изомером B и правый изомер B с левым изомером A. Однако реакции в двух первых случаях протекают существенно иначе, чем в последних двух. Все это имеет важное значение в биологии, так как молекулы, входящие в состав живых организмов, асимметричны и способны к образованию стереоизомеров.

Пусть молекулы A и B зеркальной изомерией не обладают, а при химическом соединении друг с другом образуют молекулы, обладающие этим свойством. Тогда возможны две реакции:

$$1)\quad A+B=(AB)_{\text{прав}};\qquad 2)\quad A+B=(AB)_{\text{лев}}.$$

Если эти реакции отразить в зеркале, то молекулы A и B перейдут сами в себя, правый изомер AB заменится левым, а левый — правым. В результате рассматриваемые реакции перейдут в

$$1)\quad A+B=(AB)_{\text{лев}};\qquad 2)\quad A+B=(AB)_{\text{прав}},$$

т. е. первая реакция заменится второй, а вторая — первой. Отсюда следует, что при соединении A с B образуется столько же правых стереоизомеров, сколько и левых.

§ 130. Кристаллические решетки

1. Основной особенностью кристаллов, отличающих их от жидкостей и аморфных твердых тел, является *периодичность пространственного расположения атомов, молекул и ионов*, из которых состоит кристалл. Такая периодичность получила называние *дальнего*

порядка[1]. В дальнейшем ради краткости мы будем говорить, что кристаллы построены из атомов, хотя роль атомов могут выполнять также молекулы или ионы. Совокупность таких периодически расположенных атомов образует периодическую структуру, называемую *кристаллической решеткой*. Точки, в которых расположены сами атомы (точнее, точки, относительно которых они совершают тепловые и нулевые колебания), называются *узлами кристаллической решетки*. Если нас интересует только пространственная периодичность в расположении атомов, то можно отвлечься от их внутренней структуры и рассматривать атомы как геометрические точки. В этом смысле говорят о *пространственной решетке*. Представление о пространственной решетке в кристаллографии было введено французским кристаллографом и математиком Огюстом Браве (1811–1863). Тем самым были заложены основы для систематического теоретического исследования симметрии кристаллов. Экспериментальное, хотя и несколько косвенное, доказательство указанного представления было впервые получено в 1912 г. в знаменитом опыте Лауэ (1879–1960) и его сотрудников Фридриха (1883–1968) и Книппинга (1883–1935) по дифракции рентгеновских лучей (см. т. IV, § 61). Позднее аналогичное доказательство принесло также исследование дифракции электронов и в особенности нейтронов.

2. Чтобы выявить внутреннюю симметрию кристалла, мы будем предполагать, что кристаллическая решетка неограниченная. Периодичность решетки проявляется в так называемой *трансляционной симметрии*. Трансляционная симметрия означает, что существуют три некомпланарных вектора $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, характеризующиеся тем, что при смещении решетки на вектор

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{130.1}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа (в том числе и нули), она переходит сама в себя. Такие смещения называются *трансляциями*, а вектор $\mathbf{T}$ — *вектором трансляции*. Если при неизменных направлениях векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ выбрать их длины минимальными, чтобы трансляциями вдоль этих направлений можно было получить всю кристаллическую решетку, то векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ называются *основными*, или *базисными*, векторами, а их совокупность — *базисом решетки*. Параллелепипед с ребрами $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ называют *основным*, или *базисным*, *параллелепипедом*. Вместе с находящимися в нем атомами он образует так называемую *элементарную ячейку* кристаллической решетки. Длины ребер a, b, c называются *основными периодами решетки*.

Если элементарная ячейка содержит восемь атомов в вершинах основного параллелепипеда, но не содержит ни одного атома внутри объема или на гранях этого параллелепипеда, то она называется *примитивной* (рис. 160). Все прочие ячейки называются *сложными*.

[1] В аморфных и жидких телах упорядоченное расположение частиц может распространяться только на соседние атомы (ближний порядок).

Теми же терминами пользуются для названия соответствующих решеток и параллелепипедов. Поскольку к каждой вершине параллелепипеда примыкает восемь элементарных ячеек, на каждую примитивную ячейку приходится один атом. Примитивная пространственная решетка называется также *решеткой Браве*. Она может быть получена из одной точки, если подвергнуть последнюю всевозможным трансляциям параллельно ребрам основного параллелепипеда $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Сложную кристаллическую решетку можно рассматривать как совокупность решеток Браве, вставленных друг в друга.

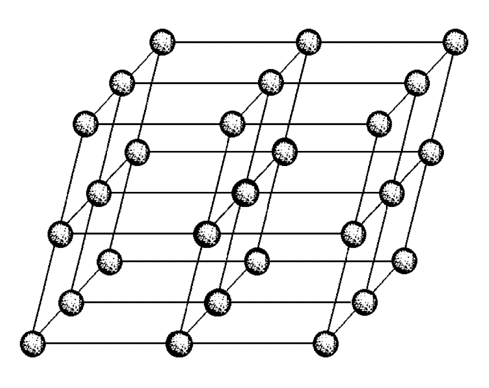


Рис. 160

3. Выбор базиса, а с ним и элементарной ячейки не однозначен. Поясним это на примере сетки, т. е. плоской решетки (рис. 161). В качестве элементарных ячеек можно выбрать, например, параллелограммы $ABCD$ и $ACED$. В обоих случаях в элементарную ячейку входит одно и то же число атомов каждого сорта (по одному атому сорта *1*, одному атому сорта *2* и одному атому сорта *3*). Вообще, в качестве базисных векторов $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$, $\mathbf{a}'_3$ можно взять любые линейные некомпланарные комбинации векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ типа (130.1). Важно только, чтобы при фиксированных направлениях векторов $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$, $\mathbf{a}'_3$ длины их были минимальны. Тогда число атомов каждого сорта в обеих элементарных ячейках будет одно и то же. Будут одинаковы и объемы всех элементарных ячеек кристаллической решетки. Это видно из того, что объем элементарной ячейки представляется выражением $v = nV/N$, где n — полное число атомов в элементарной ячейке, N — число атомов всего кристалла, а V — объем последнего. Выражение же nV/N от выбора базиса не зависит.

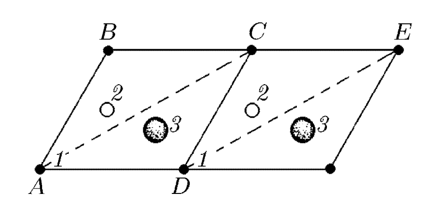


Рис. 161

4. По внешнему виду пространственной решетки не всегда просто определить, является ли она примитивной или сложной. Приведем пример, важный для последующего изложения. Рассмотрим примитивную пространственную решетку, основным параллелепипедом которой является прямоугольный параллелепипед с ребрами $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (см. рис. 164, третий ряд). Такая решетка называется простой *ромбической решеткой*. Поместим в центре каждой элементарной ячейки

по одной точке — получится новая пространственная решетка, называемая *объемноцентрированной ромбической решеткой.* Если же поместить по одной точке в центрах граней элементарной ячейки, то получится решетка, называемая *ромбической гранецентрированной.* На первый взгляд кажется, что обе решетки — сложные. На самом деле это не так.

Действительно, узлы объемноцентрированной решетки могут быть представлены выражениями

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \tag{130.2}$$

$$\mathbf{r} = (n_1 + 1/2)\mathbf{a} + (n_2 + 1/2)\mathbf{b} + (n_3 + 1/2)\mathbf{c}. \tag{130.3}$$

Перейдем к новому базису:

$$\mathbf{a}' = \frac{-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{2}, \quad \mathbf{b}' = \frac{\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}}{2}, \quad \mathbf{c}' = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}}{2}, \tag{130.4}$$

т. е. примем за базисные векторы, соединяющие вершину одного из параллелепипедов с центрами примыкающих к ней параллелепипедов. Тогда

$$\mathbf{a} = \mathbf{b}' + \mathbf{c}', \quad \mathbf{b} = \mathbf{c}' + \mathbf{a}', \quad \mathbf{c} = \mathbf{a}' + \mathbf{b}',$$

и выражения (130.2) и (130.3) примут вид

$$\mathbf{r} = (n_2 + n_3)\mathbf{a}' + (n_3 + n_1)\mathbf{b}' + (n_1 + n_2)\mathbf{c}', \tag{130.2а}$$

$$\mathbf{r} = (n_2 + n_3 + 1)\mathbf{a}' + (n_3 + n_2 + 1)\mathbf{b}' + (n_1 + n_2 + 1)\mathbf{c}'. \tag{130.2б}$$

Но оба они содержатся в выражении $\mathbf{r} = m_1\mathbf{a}' + m_2\mathbf{b}' + m_3\mathbf{c}'$, если только m_1, m_2, m_3 принимают всевозможные целочисленные значения. Отсюда следует, что объемноцентрированная решетка является примитивной.

Аналогичное рассуждение можно провести и для гранецентрированной решетки. Надо только принять за новые базисные векторы три вектора, соединяющие какую-либо вершину параллелепипеда с центрами примыкающих к ней трех граней, например

$$\mathbf{a}' = \frac{\mathbf{b} + \mathbf{c}}{2}, \quad \mathbf{b}' = \frac{\mathbf{c} + \mathbf{a}}{2}, \quad \mathbf{c}' = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2}. \tag{130.5}$$

Исходный прямоугольный параллелепипед, для простой ромбической решетки может быть принят за основной. Однако он не является основным для объемно- и гранецентрированных решеток. Действительно, в этих случаях путем трансляций базиса $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ нельзя получить все узлы решетки. Но трансляциями базисов (130.4) и (130.5) этого можно достигнуть. Поэтому для объемноцентрированной решетки за базисный параллелепипед можно принять параллелепипед (130.4), а для граненцентрированной — параллелепипед (130.5).

Для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток базисные параллелепипеды, вообще говоря, будут косоугольными. Действительно, рассмотрим частный случай, когда исходный прямоугольный параллелепипед вырождается в куб (см. рис. 164, первый ряд). Тогда угол α между двумя соседними базисными векторами (130.4),

т. е. между пространственными диагоналями куба, будет определяться уравнением $\sin(\alpha/2) = 1/\sqrt{3}$, из которого получаем $\alpha = 70°32'$. Углы же между базисными векторами (130.5) (т. е. между диагоналями соседних граней куба) будут составлять $60°$. Таким образом, решетки, получаемые из простой кубической решетки путем центрирования граней и объемов основных кубов, будут примитивными. Однако они не будут простыми кубическими решетками.

5. Из каждой примитивной решетки можно выделить параллелепипед, называемый *приведенным*. Он получается следующим образом. Рассмотрим совокупность всех векторов, соединяющих попарно узлы решетки. Из них выберем вектор минимальной длины и примем его за вектор $\mathbf{a}_1$. Из оставшихся векторов выберем вектор минимальной длины, не коллинеарный с $\mathbf{a}_1$. Его примем за вектор $\mathbf{a}_2$. Из всех остальных векторов выберем вектор минимальной длины $\mathbf{a}_3$, не компланарный с векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$. Базис $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ и построенный на нем параллелепипед и называются приведенными. *Основное свойство приведенного параллелепипеда состоит в том, что этот параллелепипед — примитивный.* Для доказательства заметим прежде всего, что вершины приведенного, как и всякого основного параллелепипеда, помещаются в узлах решетки. После этого предположим, что внутри приведенного параллелепипеда имеется узел решетки M (рис. 162). Опустим из M перпендикуляр MN на ближайшую грань параллелепипеда. Из основания перпендикуляра N опустим новый перпендикуляр NP на ближайшее ребро грани, проходящей через точку N. Наконец, соединим точку P с ближайшим концом O ребра, на котором она расположится. Из построения ясно, что длины взаимно перпендикулярных отрезков MN, NP и PO не могут превосходить половину длины максимального ребра приведенного параллелепипеда $a_3/2$. Отсюда и из теоремы Пифагора следует, что $OM \leqslant \sqrt{3}a_3/2 < a_3$. Это значит, что вектор $\overline{OM}$, соединяющий узлы O и M, короче вектора $\mathbf{a}_3$ и не компланарен с векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$. Но это противоречит предположению, что базис $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ — приведенный. Аналогичные рассуждения с линейной и плоской решетками показывают, что не может существовать внутренних узлов на ребрах и гранях приведенного параллелепипеда. Доказанная теорема позволяет в качестве основного брать приведенный параллелепипед.

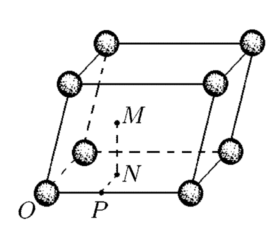


Рис. 162

6. В математических рассуждениях часто бывает удобно, наряду с самой пространственной решеткой, вводить вспомогательную систему точек, называемую *обратной решеткой*. Базисными векторами обратной решетки являются векторы, взаимные по отношению к векторам $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, т. е.

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{([\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]\mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{([\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]\mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{([\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]\mathbf{a}_3)} \tag{130.6}$$

(см. т. I, § 7, задача 9). Объемы базисных параллелепипедов исходной и обратной решеток связаны соотношением

$$VV^* = 1. \tag{130.7}$$

ЗАДАЧА

Доказать, что обратная решетка не зависит от выбора базиса.

Решение. Перейдем к новому базису:

$$\mathbf{a}_1' = \mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_2' = \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_3' = \mathbf{a}_3. \tag{130.8}$$

Так как объемы базисных параллелепипедов V в обоих базисах одни и те же, то новые базисные векторы обратной решетки будут $\mathbf{a}_3'^* = (1/V)\,[\mathbf{a}_2'\mathbf{a}_3'] = \mathbf{a}_1^*$,

$$\mathbf{a}_2'^* = \frac{1}{V}\,[\mathbf{a}_3'\mathbf{a}_1'] = \frac{1}{V}\,[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1] + \frac{n_2}{V}\,[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_2] = \mathbf{a}_2^* - n_2\mathbf{a}_1^*,$$

$$\mathbf{a}_3'^* = \frac{1}{V}\,[\mathbf{a}_1'\mathbf{a}_2'] = \frac{1}{V}\,[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2] = \mathbf{a}_3^*.$$

В обратной решетке можно перейти к новому базису

$$\mathbf{b}_1^* = \mathbf{a}_1^*, \quad \mathbf{b}_2^* = \mathbf{a}_2'^* + n_2\mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}_2^*, \quad \mathbf{b}_3^* = \mathbf{a}_3^*.$$

Но этот базис совпадает с базисом (130.6). Поэтому будут совпадать и соответствующие им обратные решетки. В общем случае переход к новому базису может быть выполнен путем частных преобразований типа (130.8). Поэтому заключение остается в силе и в этом случае.

§ 131. Кристаллические системы

1. Помимо трансляционной симметрии кристаллическая решетка может обладать и другими элементами симметрии. Так, всякая примитивная пространственная решетка имеет центр симметрии. Центром симметрии, как легко видеть, является каждая вершина и центр примитивного параллелепипеда решетки, а также середины его ребер и центры граней. Базис однозначно определяет примитивную решетку. Обратное несправедливо — для одной и той же решетки базис может быть выбран бесконечным множеством способов. Поэтому симметрия базисного параллелепипеда, вообще говоря, не совпадает с симметрией построенной на нем решетки.

2. Тела конечных размеров, например молекулы, могут обладать поворотными и зеркально-поворотными осями симметрии любого порядка. Неограниченные кристаллические решетки, как примитивные, так и сложные, благодаря наличию у них трансляционной симметрии, ведут себя иначе. *Поворотные и зеркально-поворотные оси симметрии кристаллической решетки могут быть только осями 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. Другие оси в кристаллической решетке невозможны.* Для доказательства возьмем какие-либо два идентичные соседние узла A и B на узловой линии AB, т. е. прямой, содержащей бесконечное множество атомов решетки (рис. 163). Если через узел A проходит поворотная ось n-го порядка, то параллельная ей прямая, проходящая через узел B, будет также поворотной осью

того же порядка. Закрепим эти оси неподвижно в пространстве и условимся называть их осями A и B. Повернем всю решетку вокруг оси B, на угол $\varphi \equiv \varphi_n = 2\pi n$. Атом, находившийся в точке A, перейдет в A', причем вся решетка совместится сама с собой. Место атома в точке A займет другой в точности такой же атом. Произведем теперь поворот на тот же угол φ вокруг оси A, но в противоположном направлении. Решетка опять совместится сама с собой. Атом находившийся в точке B, перейдет в положение B'; атомы в точках B и A' заменятся другими совершенно такими же атомами. Если точки A' и B' совпадают между собой, то $\varphi = 60°$, и оси A и B будут поворотными осями шестого порядка. Если же точки A' и B' не совпадают между собой, то прямая $B'A'$ будет узловой прямой решетки, так как она параллельна прямой AB. По условию A и B — соседние идентичные узлы на прямой AB, а потому длина AB является основным периодом для обеих узловых линий AB и $B'A'$. Значит, длина $B'A'$ должна быть кратна длине AB. Но $B'A' = AB \times$ $\times (1 - 2\cos\varphi)$. Поэтому число $1 - 2\cos\varphi$ должно быть целым (случай, когда оно обращается в нуль, т. е. когда $\cos\varphi = 1/2$, рассмотрен выше). Это возможно тогда и только тогда, когда $\cos\varphi = 0, -1/2, -1$. Таким значениям соответствуют углы поворота $\varphi = 90°$, $120°$, $180°$, т. е. поворотные оси 4-го, 3-го и 2-го порядков. Сочетая соответствующий поворот с отражением в плоскости, легко распространить приведенное доказательство и на зеркально-поворотные оси симметрии.

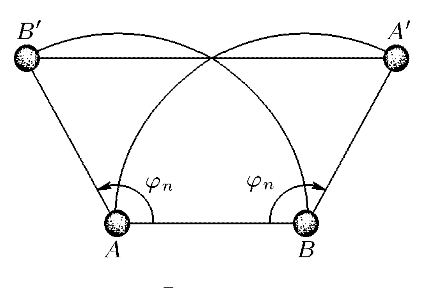
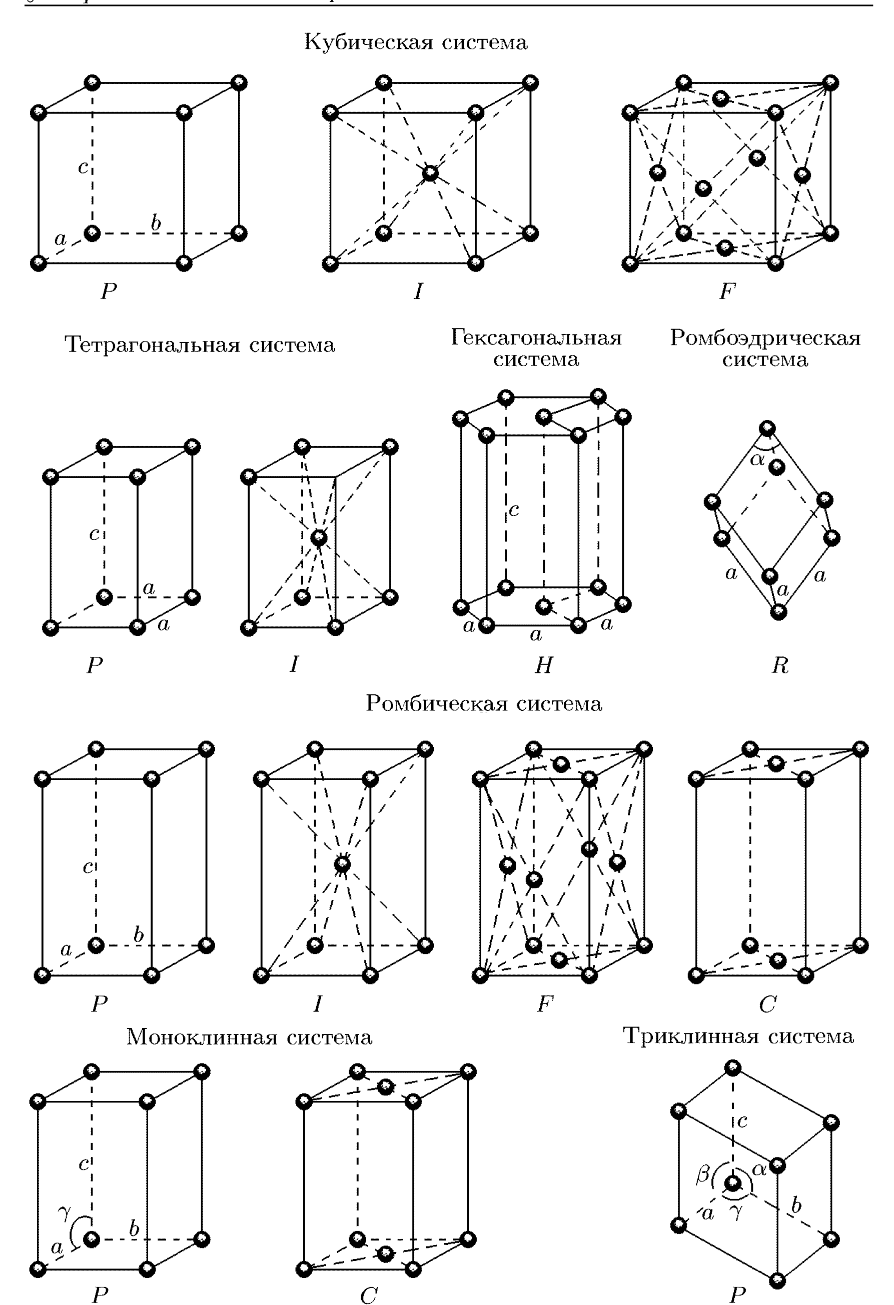


Рис. 163

3. Сложная пространственная решетка состоит из примитивных решеток (решеток Браве). По симметрии примитивных решеток все кристаллы разделяются на семь кристаллических систем. Под симметрией здесь понимается *точечная симметрия*, включающая в себя все элементы симметрии, за исключением трансляционных, т. е. центр, плоскости и поворотные оси симметрии различных порядков. В сущности, разделение кристаллов на кристаллические системы производится по числу поворотных осей симметрии различных порядков, которыми обладает решетка Браве.

Напомним, что симметрия пространственной решетки не всегда совпадает с симметрией основного параллелепипеда, на котором построена решетка. Однако Браве заметил, что из всякой примитивной решетки, за исключением гексагональной, можно выделить параллелепипед, содержащий все те элементы симметрии (за исключением, конечно, трансляционных), что и решетка в целом. Наименьший из таких параллелепипедов называется *параллелепипедом Браве.* Если он вырождается в куб, то мы будем называть его *кубом Браве.* Браве доказал, что могут существовать шесть типов решеток, для которых



Кубическая система
c
a
b
P
I
F
Тетрагональная система
Гексагональная система
Ромбоэдрическая система
c
a
a
P
I
c
a
a
a
H
α
a
a
a
R
Ромбическая система
c
a
b
P
I
F
C
Моноклинная система
c
γ
a
b
P
C
Триклинная система
c
β
α
a
γ
b
P

Рис. 164

параллелепипед Браве — примитивный. Если к ним присоединить гексагональную решетку, то получится всего 7 типов решеток, охватывающих всевозможные комбинации элементов симметрии решеток Браве. Центрирование граней и объемов параллелепипедов Браве не изменяет симметрию решетки. Однако оно приводит к появлению еще 7 новых типов решеток Браве. Таким образом, существует всего 14 типов решеток Браве, распределяющихся по 7 кристаллическим системам. Опишем эти системы и соответствующие им решетки Браве.

Кубическая система. Решетки этой системы наиболее симметричны. Параллелепипедом Браве является куб (рис. 164). Существуют три типа решеток Браве кубической системы: *простая* (обозначается через P), *объемноцентрированная* (обозначается через I) и *гранецентрированная* (обозначается через F). Как указывалось в § 130, п. 4, параллелепипед Браве простой кубической решетки является также основным параллелепипедом. Для остальных двух решеток основные параллелепипеды косоугольные, а потому эти параллелепипеды характеризуются более низкой симметрией, чем сами решетки. Длина ребра куба Браве для всех трех кубических решеток является единственным *пространственным параметром решетки. Эту длину называют постоянной решетки и обычно обозначают через a. Кристаллические решетки кубической системы имеют* 13 *поворотных осей симметрии*: 6 *осей второго порядка*, 4 *оси третьего порядка и* 3 *оси четвертого порядка. Оси симметрии второго порядка соединяют центры противоположных ребер куба Браве*, *третьего — противоположные вершины его*, *а четвертого — центры противоположных граней.*

Тетрагональная (или квадратная) система. Параллелепипед Браве имеет форму прямой квадратной призмы (рис. 164). Наряду с примитивной решеткой (P) существует еще объемноцентрированная решетка (I). Центрирование оснований не дает решеток нового типа. Оно приводит к разделению исходной решетки на две примитивные решетки того же типа, что и исходная решетка. Это видно из рис. 165. Не дает ничего нового и центрирование всех граней исходной решетки. Оно превращает последнюю в объемноцентрированные решетки той же системы. Таким образом, существуют только две решетки Браве тетрагональной системы: *простая* и *объемноцентрированная*. Они имеют 4 поворотных оси симметрии второго и одну ось симметрии четвертого порядков. Последняя соединяет центры квадратных оснований, а первые — центры боковых граней и середины ребер параллелепипеда Браве. Тетрагональная решетка определяется двумя параметрами: длиной стороны a квадратного основания параллелепипеда Браве и его высотой c.

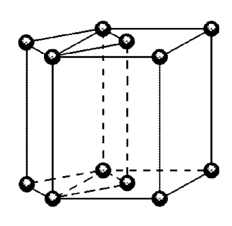


Рис. 165

Гексагональная система (ее решетка обозначается через H). Для кристаллов этой системы понятие параллелепипеда Браве теряет

смысл. Основной параллелепипед имеет форму прямой призмы, основанием которой служит ромб с острым углом 60° (рис. 166). Однако такой параллелепипед не передает симметрию пространственной решетки в целом. Для достижения этого три таких параллелепипеда соединяют вместе, чтобы они образовывали правильную шестигранную призму. Последняя полностью характеризует симметрию решетки. Узлы пространственной решетки располагаются в вершинах таких шестигранных призм и в центрах их оснований. Гексагональная решетка определяется двумя параметрами: длиной стороны основания a и высотой c призмы. Решетка имеет ось симметрии шестого порядка и 6 поворотных осей симметрии второго порядка, перпендикулярных к этой оси.

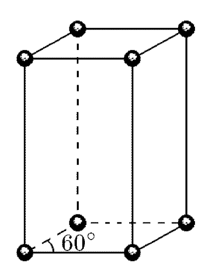


Рис. 166

Ромбоэдрическая система (решетка обозначается символом R). Параллелепипед Браве имеет форму ромбоэдра. Последний можно получить путем равномерного растяжения или сжатия куба в направлении его пространственной диагонали. Все грани ромбоэдра представляют собой одинаковые ромбы. Единственная решетка Браве такой системы является простой. Она характеризуется двумя параметрами: длиной a ребер параллелепипеда Браве и углом α между ними (при $\alpha = 90°$ ромбоэдр переходит в куб). Четыре пространственные диагонали куба являются поворотными осями симметрии третьего порядка. При растяжении или сжатии вдоль одной из этих диагоналей она продолжает оставаться осью симметрии третьего порядка. Другие три диагонали переходят в оси симметрии второго порядка. Оставшиеся семь осей симметрии куба утрачивают свойство симметрии. Таким образом, ромбоэдрическая решетка имеет четыре поворотных оси симметрии: одну третьего и три второго порядков.

Ромбическая или ортогональная система. Параллелепипед Браве — прямоугольный с тремя различными длинами ребер a, b, c, являющимися параметрами решетки. Существуют четыре типа решеток Браве рассматриваемой системы: *простая* (P), *объемноцентрированная* (I), *гранецентрированная* (F) и *базоцентрированная* (C), т. е. решетка с центрированными основаниями. Осей симметрии три. Они параллельны ребрам параллелепипеда Браве и являются осями второго порядка.

Моноклинная система. Параллелепипедом Браве является прямой параллелепипед. Основание его есть произвольный параллелограмм. Моноклинная решетка характеризуется четырьмя параметрами — длинами a, b, c ребер параллелепипеда Браве и углом γ между ребрами a и b (остальные углы — прямые). Она имеет единственную ось симметрии второго порядка, которая соединяет центры оснований параллелепипеда Браве.

Триклинная система. Решетки этой системы — только простые (P). Параллелепипед Браве может быть произвольной формы. Поэтому решетки триклинной системы характеризуются наименьшей

степенью симметрии. Они имеют только центр симметрии и не имеют осей симметрии. Параметрами решетки являются длины ребер параллелепипеда Браве a, b, c и углы между ними α, β, γ.

Принадлежность решетки Браве к какой-либо кристаллической системе однозначно определяется числом и характером осей симметрии. Это видно из табл. 13.

Таблица 13

Системы	Число осей симметрии				Общее число симметрии
	2-го порядка	3-го порядка	4-го порядка	6-го порядка	
Кубическая	6	4	3	—	13
Тетрагональная	4	—	1	—	5
Гексагональная	6	—	—	1	7
Ромбоэдрическая	3	1	—	—	4
Ромбическая	3	—	—	—	3
Моноклинная	1	—	—	—	1
Триклинная	—	—	—	—	—

Все 14 типов решеток Браве были найдены им из геометрических соображений без использования каких бы то ни было физических принципов. Поэтому они могут быть охарактеризованы как *геометрически возможные*. Все они действительно встречаются в природе. Но в этом мы убеждаемся в *результате наблюдений*, а не путем геометрических рассуждений. Это замечание полностью относится и к следующему изложению, где говорится о пространственных группах и кристаллических классах.

§ 132. Пространственные группы и кристаллические классы кристаллов

1. Примитивные пространственные решетки, из которых состоит сложная кристаллическая решетка, могут существенно отличаться от нее своей симметрий. Рассмотрим, например, тетрагональную примитивную решетку, основание которой изображено на рис. 167 *а*. Через каждый узел проходит поворотная ось симметрии четвертого порядка, перпендикулярная к плоскости рисунка. Вдвинем в эту решетку две такие же примитивные решетки, как показано на рис. 167 *б*. Если узлы исходной примитивной решетки окажутся посередине между узлами вновь вдвинутых примитивных решеток, то прежняя ось симметрии 4-го порядка в сложной решетке станет осью симметрии 2-го порядка. Если же этого не будет, то она вообще перестанет быть поворотной осью симметрии. В обоих случаях симметрия решетки понижается.

2. К этому надо добавить, что в сложной решетке возможны новые элементы симметрии: *винтовая ось* и *плоскость зеркального скольжения*. Винтовой осью n-го порядка называется прямая, при

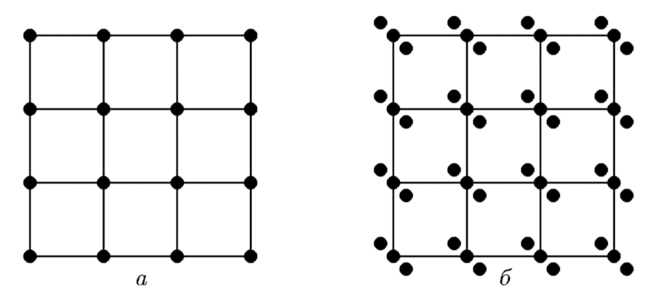


Рис. 167

повороте вокруг которой на угол $2\pi/n$ и одновременном параллельном смещении вдоль нее решетка совмещается сама с собой. В качестве примера на рис. 168 изображены три винтовые оси 4-го порядка. Из них первая является «*правой*», а вторая — «*левой*». Если смотреть вдоль винтовой оси в направлении смещения, то в первом случае для

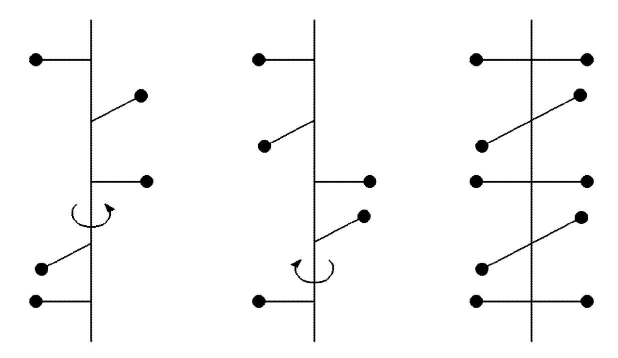


Рис. 168

совмещения самой с собой решетку надо поворачивать на 90° вправо, а во втором — влево. В третьем случае вращение может происходить и вправо, и влево. Так, кварц встречается в двух модификациях, одна из которых имеет правую, а другая — левую винтовую ось. Это явление есть частный случай так называемого *энантиоморфизма кристаллов*. Энантиоморфизм аналогичен явлению зеркальной изомерии молекул, описанному в § 129. Он состоит в том, что существуют кристаллические решетки, являющиеся зеркальными изображениями одна другой и притом такие, что они не могут быть совмещены друг с другом никакими поворотами в пространстве. Как и у молекул, энантиоморфизм возможен лишь для решеток, не содержащих плоскостей, центров и зеркально-поворотных осей симметрии.

Плоскостью зеркального скольжения называется такая плоскость, при отражении в которой и одновременном смещении на определенное расстояние в направлении, параллельном этой плоскости, решетка совмещается само с собой.

3. Таким образом, сложная пространственная решетка обладает трансляционной симметрией, а также может иметь и другие элементы симметрии: простые и винтовые оси симметрии, зеркально-поворотные оси, плоскости симметрии — простые и зеркального скольжения. *Совокупность всех элементов симметрии пространственной решетки называется ее пространственной группой.* Пространственная группа наиболее полно характеризует симметрию внутреннего строения кристаллов. Как показал в 1890 г. на основе геометрических соображений русский кристаллограф и минералог Е. С. Федоров (1853–1919), *может существовать всего* 230 *различных пространственных групп*, которые распределяются по кристаллическим системам следующим образом: кубическая — 36, тетрагональная — 68, гексагональная — 27, ромбоэдрическая — 25, ромбическая — 59, моноклинная — 13, триклинная — 2.

Среди 230 пространственных групп 11 пар отличаются только направлениями вращения винтовых осей. Это — *энантиморфные группы*. По-видимому, не все пространственные группы Федорова реализуются в природе. Подтверждением этого может служить тот факт, что для 52 групп пока не найдено ни одного кристалла.

4. Выясним теперь понятие класса кристаллической решетки. Во многих физических явлениях атомистическая структура вещества непосредственным образом не проявляется. Такие явления, называемые *макроскопическими*, могут быть описаны в рамках представления о теле как о *сплошной среде* (*континууме*), характеризующейся определенными *макроскопическими параметрами*. Так поступают, например, при рассмотрении теплового расширения или деформаций тел.

В учении о кристаллах *континуум следует рассматривать как предельный случай кристаллической решетки*. Расстояния между соседними узлами решетки не могут входить в число параметров для характеристики свойств континуума. Такие расстояния должны считаться величинами бесконечно малыми, и ими всюду следует пренебрегать. Однако их отношения остаются величинами *конечными* и могут служить макроскопическими параметрами континуума. Возьмем, например, примитивную тетрагональную решетку. Ее макроскопическими параметрами являются длины ребер a и c соответствующего примитивного параллелепипеда (см. рис. 164). В качестве параметров решетки можно взять также, например, длину ребра a и отношение $\varepsilon = c/a$. При переходе к континууму параметр a обращается в нуль и может быть исключен из рассмотрения как величина фиксированная ($a = 0$). Остается только один (макроскопический) параметр ε, сохраняющий при предельном переходе конечное значение. Ясно, что

континуум, полученный в результате такого предельного перехода, будет *однородным*, но, вообще говоря, *анизотропным*.

Однородность означает, что все точки среды совершенно идентичны. При параллельном смещении среды на любое расстояние и в любом направлении она совмещается с собой. Поэтому при классификации кристаллов по симметрии их макроскопических свойств параллельные смещения можно совсем исключить из рассмотрения, поскольку они не могут выявить никаких специфических свойств, отличающих один кристалл от другого.

Анизотропия означает, что свойства кристаллов в различных направлениях разные. Но в некоторых направлениях они могут быть и одинаковыми. Тогда говорят о наличии *симметрии кристалла, рассматриваемого как континуум*. Например, если кристаллическая решетка имеет центр, плоскость и поворотную ось симметрии n-го порядка, то эти элементы симметрии сохраняются и для континуума, являющегося ее пределом. *Специфичность континуума состоит в том, что в нем* (ввиду обращения в нуль ребер основного параллелепипеда) *исчезает разница между простыми и винтовыми осями симметрии, а также между простыми плоскостями симметрии и плоскостями зеркального скольжения*. Для континуума остаются только следующие элементы симметрии: центр, плоскость, поворотные и зеркально-поворотные оси симметрии. Совокупность всех этих элементов симметрии кристаллической решетки, как континуума, называется ее *классом*. Ясно, что класс кристаллической решетки можно получить из ее пространственной группы, если игнорировать в ней все трансляции и не различать простые и винтовые оси, простые плоскости симметрии и плоскости зеркального скольжения.

Могут существовать 32 *кристаллических класса*, распределяющиеся по кристаллическим системам следующим образом: кубическая — 5, тетрагональная — 7, гексагональная — 7, ромбоэдрическая — 5, ромбическая — 3, моноклинная — 3, триклинная — 2. Среди классов, принадлежащих к данной системе, выделяется класс, обладающий *полной симметрий системы* (т. е. симметрией соответствующей ей примитивной решетки).

5. Приведем теперь пример физического явления, в котором проявляется анизотропия кристалла. Если решетка кубическая, то тепловое расширение ее по всем направлениям, параллельным ребрам куба, будет одно и то же. При нагревании кубическая решетка остается кубической. Если же решетка тетрагональная ($a \neq c$), то коэффициенты теплового расширения в направлениях ребер a и c будут разными. При нагревании отношение c/a будет изменяться.

Допустим, что при некоторой температуре длины ребер c и a отличаются незначительно ($a < c$). Допустим, далее, что при нагревании расширение кристалла в направлении c идет медленнее, чем в перпендикулярных направлениях. Тогда при некоторой температуре $T = T_c$ длины ребер a и c могут сравняться. Решетка изменяется непрерывно, никаких изменений плотности или выделения тепла при

температуре T_c не происходит. Однако при этой температуре *скачкообразно изменяется симметрия решетки*: из тетрагональной решетка становится кубической. Поэтому температура T_c в принципе может быть указана совершенно точно. Если при дальнейшем нагревании решетка продолжает оставаться также кубической, то можно сказать, что в точке $T = T_c$ произошел фазовый переход без изменения плотности и без выделения или поглощения теплоты перехода. Это — *фазовый переход второго рода*. Изменение симметрии решетки может привести к скачкообразному изменению коэффициента объемного расширения решетки, так как кубическая решетка расширяется иначе, чем тетрагональная, из которой она возникла. Точно так же скачкообразно может измениться и теплоемкость решетки. Приведенный воображаемый пример, принадлежащий Л. Д. Ландау (1908–1968), интересен в том отношении, что он может служить для разъяснения физической природы фазовых переходов второго рода. Заметим, что при фазовых переходах первого рода кристаллическая решетка либо разрушается (плавление), либо изменяется скачкообразно (полиморфные превращения). С этим и связано изменение объема тела и выделение теплоты при таких превращениях.

§ 133. Миллеровские индексы и индексы направлений

1. Для определения положения атомов в кристаллической решетке пользуются специальными прямолинейными системами координат, называемыми *кристаллографическими*. За начало координат принимается один из узлов решетки, а за координатные оси — ребра соответствующего параллелепипеда Браве. Для моноклинных и триклинных кристаллов выбор параллелепипеда Браве не однозначен. В гексагональных кристаллах за оси X и Y принимают стороны основания основного параллелепипеда, образующие угол 120°, а за ось Z — ребро, перпендикулярное к этому основанию. В моноклинных кристаллах за ось Z принимают ребро, перпендикулярное к основанию параллелепипеда Браве. Мы видим, что в кубических, тетрагональных и ромбических кристаллах системы координат прямоугольные, в остальных кристаллах — косоугольные. Ребра параллелепипеда Браве принимаются за единицы длины в направлениях координатных осей. Такие единицы длины называются *осевыми*. Таким образом, в направлениях различных осей координат единицы длины разные. Так, атом в центре основного параллелепипеда Браве ромбического кристалла имеет координаты $(1/2, 1/2, 1/2)$, а атом в центре грани XY того же параллелепипеда — координаты $(1/2, 1/2, 0)$. Кристаллографические координаты применяются и для характеристики направлений кристаллических плоскостей и узловых линий решетки.

Кристаллической, или *узловой*, плоскостью называется всякая плоскость, в которой находится бесконечное множество атомов решет-

ки. Практическое значение имеют только плоскости, усеянные атомами достаточно густо. Именно они служат *естественными гранями кристалла* [1]. Кристаллические плоскости имеют большое значение для методов рентгеноструктурного и нейтроноструктурного анализа кристаллов. *Узловой линией* называется прямая, на которой расположено бесконечное множество атомов решетки. Основное значение имеют опять узловые линии, на которых атомы расположены достаточно густо.

2. Опишем теперь, как характеризуются направления кристаллических плоскостей в кристалле. Все параллельные плоскости имеют по определению одно и то же направление. Из них всегда можно выбрать плоскость, проходящую через любой узел решетки. Поэтому, не теряя общности, можно при рассмотрении вопроса о направлении кристаллических плоскостей ограничиться примитивными решетками. В таких решетках координаты всех узлов целочисленны. Каждую кристаллическую плоскость можно представить уравнением

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1, \qquad (133.1)$$

где A, B, C — длины отрезков (в осевых единицах), отсекаемые этой плоскостью на координатных осях. Эти длины всегда выражаются *рациональными числами* (положительными или отрицательными). Для доказательства выберем в плоскости (133.1) какие-либо три узла, не расположенные на одной прямой. Подставляя их в (133.1), получим три линейных уравнения с неизвестными $1/A, 1/B, 1/C$ и целочисленными коэффициентами. Эти уравнения однозначно определяют рассматриваемые неизвестные как рациональные числа. Следовательно, уравнение (133.1) всегда может быть приведено к виду

$$hx + ky + lz = D, \qquad (133.2)$$

в котором коэффициенты h, k, l являются *целыми числами*. Можно считать, что они не имеют общего множителя, так как на таковой всегда можно сократить. Полученные таким образом целые числа h, k, l однозначно определяют направление кристаллической плоскости и называются *миллеровскими индексами*, или просто *индексами*, этой плоскости. Совокупность миллеровских индексов кристаллической плоскости принято заключать в круглые скобки, например (hkl). Если какой-либо индекс отрицателен, то знак минус пишут над ним, например $\bar{1}, \bar{3}$ и т. д.

---

[1] Внешняя поверхность кристалла приобретает правильную естественную форму лишь при условии *свободного роста его*. Неравномерность распределения температуры, неоднородность концентрации вещества в различных местах раствора, в котором растет кристалл, примеси посторонних веществ, механические препятствия и т. п. приводят к тому, что одни грани кристалла растут быстрее, другие — медленнее, чем требуется для того, чтобы кристалл принял естественную форму.

В качестве примера рассмотрим кубическую решетку (рис. 169). Заштрихованная грань куба представляется уравнением $y = 1$ или $0x + 1y + 0z = 1$. Значит, ее миллеровскими индексами будут (010). Индексы остальных граней: (100) и (001). Диагональная плоскость OBC представляется уравнением $x - y = 0$ и, следовательно, имеет индексы $(1\bar{1}0)$. Индексами плоскости ABC будут (111).

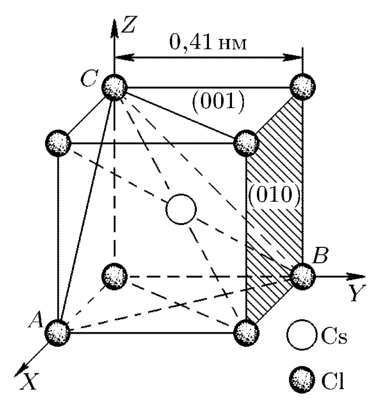


Рис. 169

3. Всякая естественная грань кристалла, как уже сказано выше, является кристаллической плоскостью. Рассмотрим какие-либо две естественные грани кристалла с миллеровскими индексами (hkl) и $(h'k'l')$. Пусть A, B, C и A', B', C' — длины отрезков (в осевых единицах), отсекаемые этими гранями на координатных осях решетки. Как видно из уравнения (133.2), эти длины обратно пропорциональны соответствующим миллеровским индексам, т. е.

$$A : B : C = \frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l}, \quad A' : B' : C' = \frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'}.$$

Поделив одно соотношение на другое, получим

$$\frac{A'}{A} : \frac{B'}{B} : \frac{C'}{C} = \frac{h}{h'} : \frac{k}{k'} : \frac{l}{l'}. \tag{133.3}$$

Последнее соотношение должно выполняться независимо от того, в каких единицах измеряются отрезки A и A', B и B', C и C', так как отношения A'/A, B'/B, C'/C от выбора единиц не зависят. В частности, можно все отрезки измерять одними и теми же единицами. Умножением на общее кратное чисел h', k', l' правая часть соотношения (133.3) может быть приведена к отношению трех целых чисел. Таким образом, три отношения длин соответствующих отрезков, отсекаемых на осях кристаллической решетки какими-либо двумя гранями кристалла, относятся между собой как целые числа. Это правило называется *законом рациональности граней.*

4. Для указания направления какой-либо узловой линии кристаллической решетки достаточно указать разности координат двух соседних идентичных узлов, лежащих на этой линии. Первый узел обычно помещают в начале координат (для чего достаточно через начало координат провести прямую, параллельную рассматриваемому направлению). Полученные таким путем (целые) числа называются *индексами направлений* и заключают в квадратные скобки. Например, индексами направлений пространственной диагонали куба (рис. 169) будут [111].

§ 134. Решетки химических элементов и соединений

1. По роду частиц, из которых построена кристаллическая решетка, и по характеру сил взаимодействия между ними различают *ионные*, *атомные*, *металлические* и *молекулярные кристаллы*. Впрочем, между ними не всегда можно провести резкие границы. Некоторые кристаллы занимают как бы промежуточные положения между перечисленными видами кристаллов.

Кристаллическая решетка *ионных кристаллов* построена из противоположно заряженных ионов, кулоновское притяжение между которыми создает *«ионную» связь*. В такой кристаллической решетке невозможно выделить отдельные группы связанных атомов, т. е. молекулы. Весь кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу. Типичными представителями ионных кристаллов являются NaCl, CsCl, $CaCl_2$ (полевой шпат). Кристаллические решетки CsCl и NaCl изображены на рисунках 169 и 170. Обе они кубические: для CsCl — объемноцентрированная, для NaCl — гранецентрированная. Ионы натрия и цезия заряжены положительно, хлора — отрицательно. Решетка CaF_2 также кубическая — гранецентрированная; элементарная ячейка состоит из иона кальция и двух ионов фтора. К ионным кристаллам относятся некоторые интерметаллические соединения (т. е. соединения металла с металлом), например AuZn, MgAg, CdAg и др.

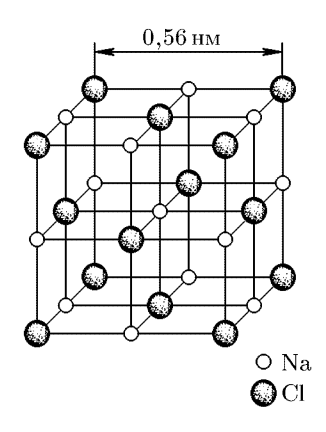


Рис. 170

Электростатическому взаимодействию между ионами кристалла соответствует определенная потенциальная энергия. В состоянии равновесия потенциальная энергия кристалла должна быть минимальна. Потенциальная энергия электростатического взаимодействия ионов одного знака всегда положительна. Если часть ионов заменить ионами противоположного знака, то потенциальная энергия уменьшится. Поэтому *гранями кристалла не могут быть кристаллические плоскости, состоящие из ионов одного знака*. Например, плоскости (100), (010) и (001) кристаллов CsCl состоят из ионов одного знака (рис. 169). Эти плоскости не могут служить гранями кристалла. Вот почему хлористый цезий не кристаллизуется в виде кубов. В случае NaCl кристаллические плоскости с теми же индексами состоят из ионов разных знаков. Благодаря этому NaCl и кристаллизуется в виде кубов.

Атомные кристаллы образуются атомами, которые связаны друг с другом так называемыми *гомеополярными* или *ковалентными связя-*

ми. Это те же связи, которые ведут к образованию молекул из одинаковых атомов, например H_2, O_2 и т. д. Гомеополярная связь, конечно, обусловлена электростатическим взаимодействием между электронами и атомными ядрами. Однако образование молекул невозможно объяснить «классически», т. е. на основе ньютоновской механики. Исчерпывающее понимание природы гомеополярной связи, как и всяких атомных явлений, стало возможным лишь с появлением квантовой теории (см. т. V, § 50, 53).

Решетки *металлических кристаллов* состоят из положительно заряженных ионов, между которыми находятся «свободные» электроны. Последние в металле «коллективизированы» и могут рассматриваться как своего рода «электронный газ». Металлы редко встречаются в виде одиночных кристаллов, называемых *монокристаллами*. Чаще всего они встречаются в виде *поликристаллов*, т. е. состоят из громадной совокупности мельчайших и беспорядочно ориентированных монокристаллов. Такая поликристаллическая структура металлов легко наблюдается с помощью микроскопа.

Молекулярные кристаллы состоят из молекул, связанных между собой *силами Ван-дер-Ваальса*, т. е. силами взаимодействия индуцированных молекулярных электрических диполей (см. т. V, § 52). Примером молекулярного кристалла может служить нафталин. Газы CO_2, O_2 и N_2 после затвердевания также образуют молекулярные кристаллы.

2. В некоторых твердых телах может осуществляться одновременно несколько видов связи. Примером может служить графит (рис. 171). Это единственный химический элемент, который кристаллизуется в гексагональной решетке. Решетка графита состоит из ряда плоских параллельных слоев, в которых атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Расстояние между соседними слоями в 2,3 раза больше расстояния между соседними атомами отдельного слоя. Плоские слои связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. В пределах слоя три валентных электрона каждого атома углерода осуществляют гомеополярную связь с соседними атомами. Четвертый электрон остается свободным. Он «коллективизирован», однако не во всей решетке, а только в пределах одного слоя. Таким образом, в решетке графита сразу осуществляются три вида связи: гомеополярная и металлическая в пределах одного слоя и ван-дер-ваальсова между слоями. Этой особенностью связей объясняется своеобразная мягкость графита, на которой основано использование его для письма. Если

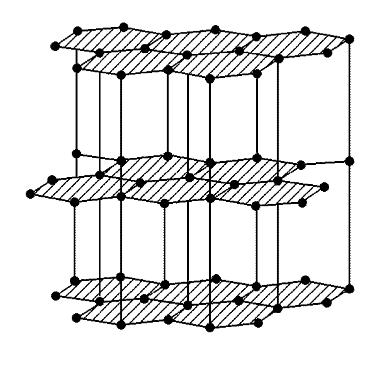


Рис. 171

давить на кристалл графита, слои решетки скользят и сдвигаются относительно друг друга.

Кристаллическая решетка алмаза, являющегося второй разновидностью углерода, построена совсем иначе. Она состоит из двух кубических гранецентрированных решеток, смещенных относительно друг друга на расстояние 1/4 пространственной диагонали куба (т. е. в направлении [111]), причем в узлах обеих решеток расположены атомы углерода (рис. 172). В результате каждый атом углерода оказывается окруженным четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдров. В противоположность графиту никаких плоских слоев решетка алмаза не содержит, и сдвинуть отдельный участок кристалла не удается. Поэтому алмаз много прочнее и тверже графита.

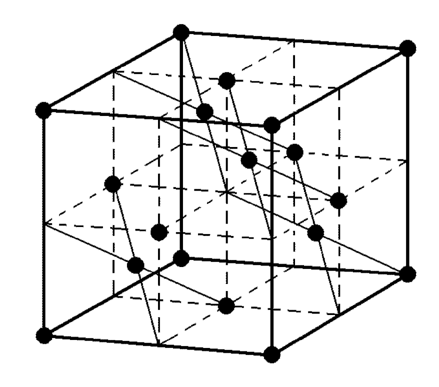


Рис. 172

3. Имеется около 20 химических элементов, которые кристаллизуются в виде кубических гранецентрированных решеток (Ag, Au, Cu, Al и др.). Около 15 элементов (Li, Na, K и т. д.) имеют кубические объемноцентрированные решетки. Однако ни один элемент не кристаллизуется в простой кубической решетке.

Чем же объясняется предпочтение, отдаваемое химическими элементами гранецентрированным и объемноцентрированным структурам по сравнению с простыми? Все дело в минимуме потенциальной энергии, при котором всякая система наиболее устойчива. Рассмотрим модель идеально твердых шаров, притягивающихся друг к другу. Минимум потенциальной энергии будет достигнут, когда шары «упакованы» наиболее плотно. Для этого необходимо (но не достаточно), чтобы шары соприкасались между собой. Посмотрим, в какой же из трех кубических решеток шары упакованы плотнее. Будем предполагать, что все шары одинаковы. В простой кубической решетке центры всех шаров располагаются в вершинах куба. На одну кубическую ячейку приходится один шар. Так как шары соприкасаются, то постоянная решетки a равна диаметру шара d. Объем шара $V_1 = \pi a^3/6 = 0{,}52a^3$. Упакуем теперь шары так, чтобы в центре каждого куба находилось по одному шару. Шары будут соприкасаться вдоль диагонали куба, так что длина ее станет равной $2d$. Но та же длина представляется выражением $a\sqrt{3}$, так что $2d = a\sqrt{3}$. Теперь на кубическую ячейку приходятся два шара с общим объемом $V_2 = \pi d^3/3 = \pi\sqrt{3}a^3/8 = 0{,}68a^3$. Наконец, упакуем шары так, чтобы в центре каждой грани находился центр шара. Тогда на кубическую ячейку будет приходиться

4 шара, и легко подсчитать, что их общий объем будет $V_4 = \sqrt{2}\pi a^3/6 = 0{,}74a^3$. Мы видим, что в первом случае 52% объема решетки заполнено шарами, во втором — 68%, в третьем 74%. Значит, из трех рассмотренных структур гранецентртированная упакована наиболее плотно.

4. Вообще из всех возможных структур гранецентрированная кубическая решетка упакована всего плотнее. Действительно, *наиболее плотную упаковку* можно получить следующим образом. Расположим сначала слой шаров в одной плоскости, как указано на рис. 173. Ясно, что в этой плоскости они будут упакованы наиболее плотно. Для того чтобы в дальнейшем можно было выражаться кратко, спроецируем центры шаров на плоскость, на которой они лежат. Эти проекции обозначим светлыми кружками (рис. 174). Спроецировав на ту же плоскость центры просветов между шарами, получим две системы точек, обозначенных на рис. 174 темными кружками и крестиками соответственно. Условимся далее всякий плотно упакованный слой называть слоем A, если центры его шаров расположены над светлыми кружками, слоем B, если они расположены над темными кружками, и слоем C, когда они расположены над крестиками. Теперь легко описать, как может быть получена наиболее плотная упаковка. Над первым слоем (A) помещаем второй такой же плотно упакованный слой, чтобы его шары расположились в просветах первого слоя. Это можно сделать двумя способами — взять в качестве второго слоя либо B, либо C. Поместим далее над вторым слоем третий плотно упакованный слой, что можно сделать также двумя способами, и т. д. Ясно, что всякая плотно упакованная структура может быть получена таким образом и записана в виде $ABCBAC\ldots$, причем в этой строке не могут стоять рядом слои, обозначенные одинаковыми буквами. Впрочем, из бесконечного множества мыслимых комбинаций реальное значение в учении о кристаллах имеют только два типа укладки, соответствующие схемам: 1) $ABCABC\ldots$ (*гранецентрированная кубическая структура*, рис. 175 *а*) и 2) $ABABAB\ldots$ (*гексагональная плотно упакованная структура*, рис. 175 *б*).

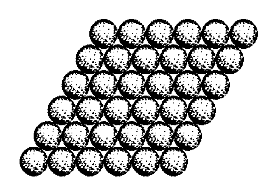


Рис. 173

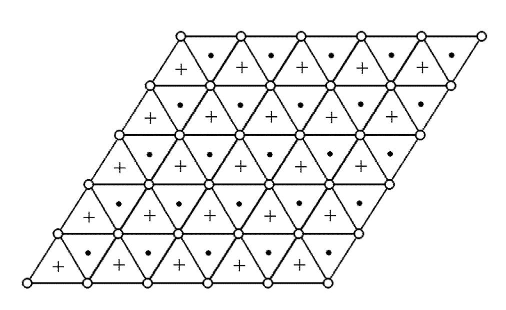


Рис. 174

Подсчитаем, какая часть пространства приходится на шары в первой из этих структур. Для этого, предполагая шары одинаковыми, будем строить все слои в виде ромбов, укладывая их друг к другу так,

чтобы получился ромбоэдр с острыми углами 60°. Если n — число шаров на ребре ромбоэдра, то полное число шаров в ромбоэдре будет $N = n^3$. Они занимают объем $v = \pi d^3 n^3/6 = \pi l^3/6$, где l — длина

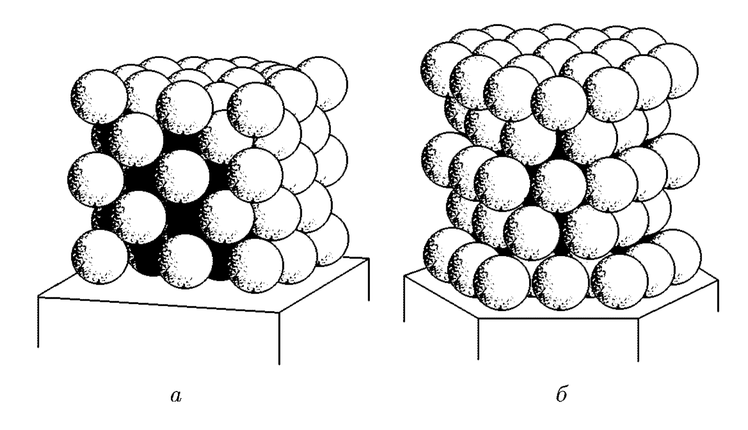


Рис. 175

ребра ромбоэдра. Объем самого ромбоэдра $V = l^3/\sqrt{2}$. Таким образом, $v = \pi V/3\sqrt{2} = 0{,}74V$, т. е. на долю шаров приходится 74 % всего объема. Так и должно быть, ибо при рассмотренном способе укладки шаров они образуют гранецентрированную кубическую решетку.

§ 135. Дефекты в кристаллах

1. В реальных кристаллических решетках существуют отклонения от того идеального расположения атомов в решетке, которое мы до сих пор рассматривали. Все такие отклонения называются *дефектами кристаллической решетки*. Их можно подразделить на *макроскопические* и *микроскопические*. К макроскопическим дефектам относятся *поры*, *трещины*, *инородные макроскопические включения* и пр. Наиболее простыми микроскопическими дефектами являются *точечные дефекты*. К ним относятся: 1) отсутствие атома в каком-либо узле решетки (*вакансия*, рис. 176 *а*), 2) замена «своего атома» решетки каким-либо другим «чужим» атомом (рис. 176 *б*), 3) внедрение своего или чужого атома в межузельное пространство (*межузельный атом*, рис. 176 *в*). Точечные дефекты —вакансии и межузельные атомы — могут возникнуть в результате тепловых флуктуаций. Такие дефекты называются *термодинамически равновесными*. Очевидно, они столь же неизбежны, как и броуновское движение или любые флуктуации. При нагревании кристалла концентрация вакансий и межузельных атомов возрастает экспоненциально.

Энергия точечных дефектов много больше энергии тепловых колебаний решетки. Например, для меди энергия вакансии $E_в \approx 1$ эВ,

энергия межузельного атома $E_у \approx 3$ эВ, в то время как энергия тепловых колебаний kT даже вблизи температуры плавления (1084,5 °C)

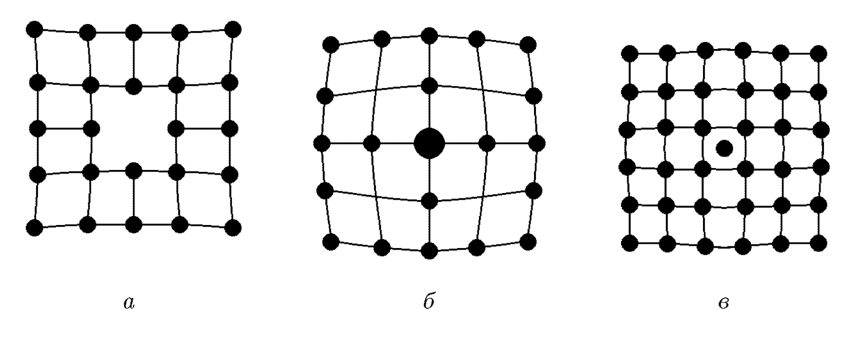


Рис. 176

составляет всего 0,12 эВ. Поэтому равновесная концентрация точечных дефектов, как правило, невелика. Так, для меди вблизи температуры плавления равновесные концентрации вакансий и межузельных атомов, если их оценить по формуле Больцмана, будут соответственно

$$c_в \approx \exp\left(-\frac{E_в}{kT}\right) \sim 10^{-4}, \quad c_у \approx \exp\left(-\frac{E_у}{kT}\right) \sim 10^{-11}.$$

Однако в кристаллах в результате закалки, облучения нейтронами и пр. концентрация точечных дефектов часто бывает много выше равновесной. Такой «пересыщенный раствор» вакансий и межузельных атомов может распасться с образованием дислокаций.

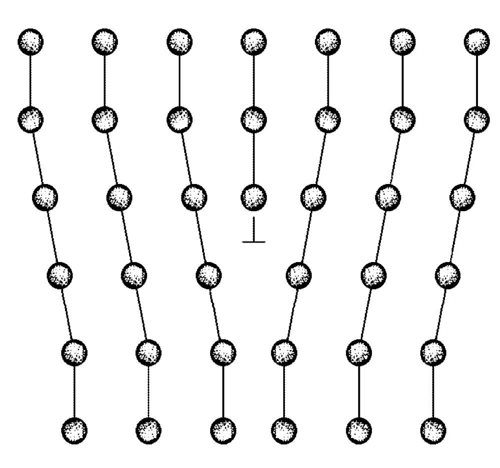


Рис. 177

2. *Дислокации* — это специфические *линейные дефекты* кристаллической решетки, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. В отличие от точечных дефектов, нарушающих *ближний порядок*, дислокации нарушают *дальний порядок* в кристалле, искажая всю его структуру. Поэтому именно дислокации играют наиболее важную роль в механических свойствах твердых тел.

Различают два главных типа дислокаций: *краевую* и *винтовую*. Схема краевой дислокации показана на рис. 177. Дислокация характеризуется лишней кристаллической плоскостью, вдвинутой между двумя соседними слоями атомов.

Линией дислокации в данном случае является прямая, перпендикулярная к плоскости рисунка и отмеченная на нем знаком $\perp$. «Лишний» слой атомов расположен над этим знаком. Краевая дислокация, образовавшаяся в результате неправильного наращивания кристаллической решетки, может существовать на протяжении десятков и сотен межатомных расстояний.

Винтовую дислокацию можно наглядно представить себе, произведя «разрез» решетки по полуплоскости и сдвинув части решетки по обе стороны разреза навстречу друг другу на один период параллельно краю разреза. Этот край называется *линией винтовой дислокации* и изображен на рис. 178 штриховой линией. Наличие винтовой дислокации превращает кристаллические плоскости решетки в *геликоидальную поверхность* (подобную винтовой линии без ступенек).

Для определения вида дислокации пользуются *методом Бюргерса.* Назовем *контуром Бюргерса* контур, составленный из основных векторов трансляции решетки так, чтобы он замыкался в идеальном кристалле. В дефектном кристалле при обходе вокруг линии дислокации контур Бюргерса окажется разомкнутым. Вектор, соединяющий его конечную точку с начальной, называется *вектором Бюргерса.* На рис. 178 в качестве примера показано, как строится вектор Бюргерса $\overrightarrow{EF}$ для винтовой дислокации. *В случае краевой дислокации вектор Бюргерса перпендикулярен, а в случае винтовой — параллелен линии дислокации.*

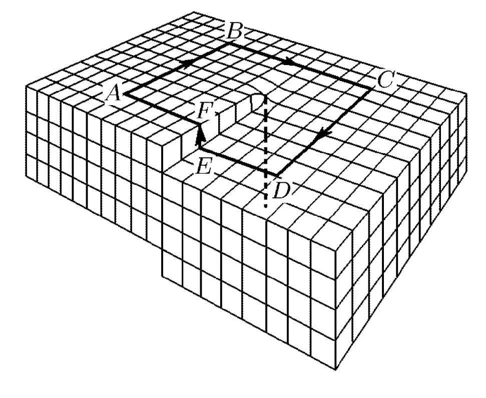


Рис. 178

Дислокации и их движение можно наблюдать с помощью электронного микроскопа. Другой метод основан на травлении кристалла специальными реагентами. В местах выхода дислокаций на поверхность кристалла разрушение его происходит более интенсивно. Благодаря этому возникают ямки травления, делающие дислокации видимыми.

Для характеристики числа дислокаций в теле вводят их плотность. *Плотностью дислокаций* называется число дислокационных линий, пересекающих единичную площадку, мысленно проведенную в теле. Это число меняется примерно от 10^2–10^3 в наиболее совершенных чистых монокристаллах до 10^{11}–10^{12} см$^{-2}$ в сильно деформированных (холоднообработанных) металлах.

3. Дефекты в кристаллах оказывают сильное влияние на их физические свойства (механические, магнитные, электрические и пр.). Рассмотрим, например, деформацию кристалла под действием касательных напряжений. Будем предполагать сначала, что кристалл —

идеальный, т. е. не содержит никаких дефектов. Пусть приложенное касательное напряжение τ параллельно одной из кристаллических плоскостей решетки (рис. 179). Под действием такого напряжения слой CD решетки сместится относительно слоя AB на расстояние x. По-

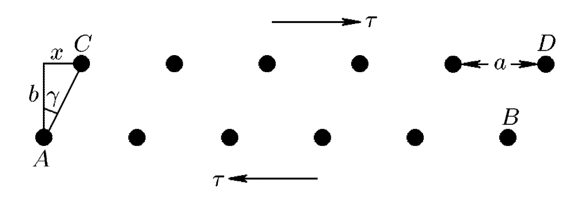


Рис. 179

тенциальная энергия решетки $U(x)$ будет периодической функцией смещения x с периодом a, равным постоянной решетки в направлении смещения. Она минимальна при $x = 0, a, 2a, \ldots$ и максимальна при $x = a/2, 3a/a, 5a/2, \ldots$ Минимумам $U(x)$ соответствуют *устойчивые*, максимумам — *неустойчивые положения равновесия*. Допустим, что на кривой $U = U(x)$ нет никаких других минимумов и максимумов. Если $x < a/2$, то после снятия напряжения решетка вернется в исходное положение равновесия, т. е. деформация будет *упругой*. Не то будет, когда x перейдет через точку максимума $x = a/2$. В этом случае произойдет самопроизвольный переход в ближайшее положение устойчивого равновесия $x = a$. Если при этом напряжение τ не снимать, то за ним последуют переходы в дальнейшие положения устойчивого равновесия $x = 2a$, $x = 3a$ и т. д. Иными словами, деформация станет *пластической*. Таким образом, максимальное смещение, при котором еще не получится пластической деформации, будет $x = a/2$. Соответствующее ему напряжение называется *пределом упругости*, или *пределом текучести*, кристалла. Для оценки предела упругости $\tau_у$ Френкель предположил, что периодическая функция $U(x)$ синусоидальна:

$$U(x) = U_0\left(1 - \cos\frac{2\pi x}{a}\right).$$

Если площадь грани AB взять равной единице, то приложенное напряжение

$$\tau = \frac{dU}{dx} = \frac{2\pi U_0}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}.$$

Максимальное значение его, т. е. $2\pi U_0/2$, и будет пределом упругости τ_y. Таким образом,

$$\tau = \tau_у \sin\frac{2\pi x}{a}.$$

При малых x $\tau = \dfrac{2\pi\tau_у}{a}x$. С другой стороны, в этом случае $\tau = G_\gamma$, где G — модуль, а γ — угол сдвига. Последний равен $\gamma = x/b$, где b — межплоскостное расстояние, т. е. расстояние между плоскостями AB

и CD. Сравнивая оба выражения, получаем

$$\tau_{\text{у}} = \frac{G}{2\pi}\,\frac{a}{b}. \tag{135.1}$$

В частности, для кубических кристаллов ($a = b$)

$$\tau_{\text{у}} = G/2\pi. \tag{135.2}$$

Если подставить сюда экспериментальные значения модулей сдвига, то для предела упругости наиболее употребительных материалов (металлов и пр.) получатся величины, лежащие в интервале приблизительно от 1000 до 10 000 Н/мм^2. Они примерно на два порядка превосходят наблюдаемые значения. Такое расхождение теории с опытом объясняется тем, что теория не учитывает различные дефекты, всегда содержащиеся в реальном кристалле. Механизм действия дефектов, благодаря их разнообразию и нерегулярному расположению в кристаллах, может быть самым разнообразным. Ограничимся поэтому одним сильно упрощенным примером. Рассмотрим идеализированный дефект, напоминающий краевую дислокацию. Пусть в кристалле имеется

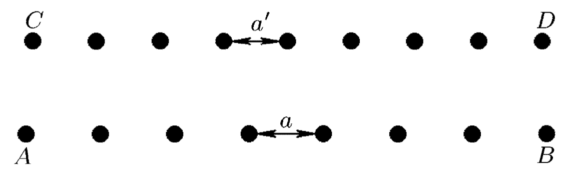


Рис. 180

кристаллическая плоскость, содержащая по сравнению с соседними параллельными плоскостями лишние атомы (рис. 180). Допустим, что n атомов одной плоскости укладываются на том же расстоянии, что и $n+1$ атомов другой плоскости. (Такой дефект напоминает нониус.) Тогда можно воспользоваться оценкой Френкеля. Только вместо прежнего периода a надо взять больший период, а именно $na = (n+1)a'$. Это понижает предел упругости в n раз.

4. Совершенно аналогичная картина имеет место в вопросе о *прочности кристаллов на разрыв*. Теоретические оценки прочности приводят к результату, что эта величина для кристаллов может достигать нескольких тысяч — вплоть до 10 тысяч — ньютонов на 1 мм^2. На самом деле в большинстве случаев наблюдаемые значения примерно в 100 и даже в 1000 раз меньше. Расхождение опять объясняется тем, что теория не учитывает наличия дефектов в реальных кристаллах. На прочность кристаллов прежде всего влияют *микроскопические поверхностные и объемные трещинки*, имеющиеся в кристаллах. Один из механизмов влияния трещин состоит в том, что напряжения в окрестности трещин распределяются *неравномерно*. Они максимальны вблизи краев трещин и могут во много раз превосходить средние напряжения в кристалле. Как только эти максимальные напряжения достигают теоретического предела прочности, происходит увеличение

размеров трещинок, а затем и *разрыв кристалла*. А. Ф. Иоффе (1880–1960) экспериментально показал, что при погружении кристаллов поваренной соли в воду ее прочность возрастает с 5 до 1600 Н/мм^2, т. е. до величины, близкой к теоретической. Он объяснил этот результат растворением в воде поверхностного слоя кристалла и ликвидацией в нем микротрещин и других дефектов.

Существуют и другие причины понижения прочности кристаллов на разрыв. Например, как показал П. А. Ребиндер (1898–1972), на прочность материалов большое влияние оказывают *поверхностно-активные вещества*, адсорбированные на поверхности тел и понижающие при этом их поверхностную энергию. По-видимому, частицы адсорбированных веществ распирают зародышевые трещинки, проникая при этом в глубь тела и сильно уменьшая его прочность. В воздухе всегда имеется влага и другие вещества, адсорбирующие на поверхности тел. При удалении воздуха вместе с примесями происходит дезабсорбция, сопровождающаяся повышением прочности на разрыв.

Влияние дефектов на прочность материалов отчетливо проявляется при рассмотрении так называемого «*масштабного фактора*», т. е. зависимости средней прочности образца данного материала от его размера. Для образцов обычных размеров, порядка нескольких сантиметров и больше, эта зависимость практически не наблюдается. Но для тонких нитей она выступает отчетливо. Например, прочность стеклянных нитей с диаметрами 22, 16, 12,5, 8 и 2,5 мкм равна соответственно 220, 1000, 1400, 2000 и 5500 Н/мм^2. Таким образом, при уменьшении диаметра стеклянной нити от 22 до 2,5 мкм прочность повышается примерно в 25 раз. Дело в том, что вероятность встречи «опасного дефекта» (например, трещины), приводящего к разрыву образца, для тонких нитей меньше, чем для толстых.

Прочность материала увеличивается в результате подавления процессов зарождения трещин, а также в результате создания препятствий для их распространения в теле. Поэтому наиболее прочные материалы могут быть получены двумя противоположными способами. Один из них состоит в изготовлении бездефектных (например, нитевидных) кристаллов, где устранены источники внутренних напряжений, на которых могут зарождаться трещины. Другой путь, наоборот, состоит в максимальном искажении правильной структуры кристалла, что затрудняет распространение в теле трещин и пластических деформаций. Техника получения сверхпрочных материалов и сплавов в настоящее время использует только второй способ (*легирование*, т. е. введение в решетку примесей из посторонних атомов, *наклеп*, т. е. сильное пластическое деформирование кристаллической решетки при холодной обработке металлов, *закалка* и пр.)

Именной указатель

Авенариус 391
Авогадро 33, 34, 184, 197, 198, 207, 211–213, 220, 275, 278, 319, 461
Архимед 416
Афанасьева-Эренфест 135, 136

Бернулли 80–84, 183, 431
Бертло 377
Бозе 306–308, 310–312, 316
Бойль 21, 25, 33, 70, 78, 183, 373, 374, 377, 379, 381, 382
Больцман 132, 184, 198, 199, 205, 207, 211, 246, 268–270, 272–276, 278–282, 287, 289, 290, 296, 297, 299, 302, 304, 306, 307, 309–312, 316–318, 334, 346, 374, 375, 447, 448, 524
Борман 333, 334
Борн 320, 333, 334
Браве 503, 504, 508, 510–512, 516
Браун 153, 154, 157, 159, 160, 478
Броун 206
Бюргерс 525

Ван-дер-Ваальс 141, 367–369, 373, 375–382, 386, 392–398, 400, 438, 445, 457, 463, 520
Ван Марум 382
Вант Гофф 484, 486
Вильсон 464
Вроблевский 405

Гальтон 242, 250, 252
Гаусс 243, 250
Гейзенберг 23, 243, 244, 301
Гей-Люссак 25, 33, 68, 69, 184, 274
Гельмгольц 43, 85, 136, 137, 148, 149, 151
Генри 479
Гесс 64, 65
Гиббс 133–137, 148, 149, 297, 305, 491, 493
Глезер 464
Голик 390
Гуи 389

Даламбер 231, 232
Дальтон 34, 184, 191, 206
Дарлинг 412
Дебай 320
Де-Бройль 244
Дезорм 74, 76, 78
Джонс 368
Джоуль 43, 50–52, 57, 67–72, 74, 82, 85, 107, 128, 140–143, 161, 221, 395–401, 403–405
Дикель 352
Дирак 265, 306–308, 310, 312, 316
Дитеричи 374, 376, 377, 380, 381, 401
Дутсон 351
Дьюар 14, 341, 342, 405, 444
Дюлонг 220, 221, 224

Иоффе 528

Кальете 405
Камерлинг-Оннес 377, 405
Каньяр де ля Тур 387, 388
Капица 404, 405, 469
Капплер 212
Карман 320
Карно 85–87, 94–102, 104–106, 110–114, 116, 117, 121, 127, 197, 414, 415, 442, 443
Кельвин (Вильям Томсон) 21, 23, 24, 26, 69, 70, 82, 86, 88–91, 95–98, 100, 112, 113, 116, 117, 120, 135, 140–143, 151, 161, 178–180, 395–401, 403–405, 453, 459, 462
Кирхгоф 447
Клапейрон 34, 35, 68, 70, 71, 73, 75, 94, 107, 197, 198, 315, 343, 366, 369, 396, 400, 440, 442, 443, 445–447, 450, 452, 469, 473, 486–488
Клаузиус 86, 89–91, 95, 96, 111, 113–115, 118–123, 125–128, 130–132, 135, 148, 153, 184, 289, 290, 322, 323, 327, 377, 383, 387, 439, 440, 442, 443, 452, 469, 473, 487, 488
Клеман 74, 76, 78
Клод 403, 404
Клузиус 352
Книппинг 503
Кнудсен 355, 359, 361
Коновалов 493
Копп 221
Крукс 358
Кук 405
Куш 267, 268
Кюри 28, 468

Ламмерт 266, 268
Ландау 516

Лаплас 78, 79, 419–422, 431, 459
Лауэ 503
Лебедев 161
Леннард 368
Ленц 154
Линде 403, 404
Лиувилль 259
Ломоносов 183
Лоренц 274
Лошмидт 334
Лукреций 207

Майер 43, 71, 72, 80, 85, 94, 109, 396, 447
Максвелл 138, 160, 184, 205, 240, 243, 245, 246, 250, 253, 254, 265, 267, 268, 270–274, 279, 280, 297, 304, 324, 325, 341, 342, 351, 361, 362, 381, 383, 385, 439, 442
Мариотт 21, 25, 33, 70, 78, 183, 373, 382
Менделеев 34, 35, 68, 70, 71, 73, 75, 94, 197, 198, 366, 387, 388, 446, 473
Менье 429
Миллер 267, 268

Нернст 313–317, 319, 320, 415, 445
Ньютон 78, 79, 181, 183, 185, 326, 357, 372, 375

Ольшевский 405
Оствальд 87

Пастер 501
Перрен 206, 210, 211, 275–278, 349
Пирсон 405
Планк 88–91, 95, 96, 100, 112, 113, 116, 117, 135, 225, 289, 290, 313, 318, 459
Плато 411, 412
Поль 59, 60, 70, 73, 77, 78, 123, 140, 156, 159, 178, 179, 190, 208, 229, 283, 308, 325, 337, 339, 342, 347, 355, 359, 362, 376, 397, 415, 416, 443, 448, 470
Пти 220, 221, 224
Пуазейль 342, 359
Пуассон 73, 216, 218, 249, 402
Пфеффер 483, 484

Рауль 485–487
Ребиндер 528
Ричардсон 265
Рэлей 404, 410, 411, 429

Сименс 403
Симон 405
Скотт 466
Смолуховский 207, 209
Стирлинг 303, 309
Стокс 208

Томсон Вильям, см. Кельвин

Фарадей 151, 382, 405
Федоров 514
Ферми 265, 306–308, 310, 312, 316
Физо 266
Фик 344
Фихтенгольц 303
Френкель 256, 257, 526, 527
Фридрих 503
Фурье 61, 162

Хемпсон 403, 404

Цартман 267, 268
Цельсий 24, 31, 60, 453

Чепмен 340, 351

Штерн 192, 193, 266, 268

Эйкен 340
Эйлер 175, 205, 420, 432, 433
Эйнштейн 135, 207, 209, 210, 306–308, 310–312, 316, 317, 319, 320, 334, 345, 346, 348
Элдридж 266, 268
Эндрюс 383, 386–388
Энског 351
Эренфест 469, 470

Предметный указатель

Абсолютная термодинамическая температура 98
Абсолютный нуль температуры 23, 100
Агрегатные состояния 314
Адиабата 73
— влажная 474
— сухая 474
Адиабатическая постоянная 73
Адиабатический инвариант 219
— процесс 73
— температурный градиент 471
Азеотропная смесь 495
Анизотропия 515

Базис решетки 503
Базисные (основные) векторы 503
Базисный (основной) параллелепипед 503
Барометрическая формула 270
Ближний порядок 524
Бозе-эйнштейновская конденсация 313
Бозоны 306
Броуновское движение 206, 348
— — вращательное 211
— —, формула Эйнштейна 209

Вакуум 352
Вариантность 492
Вектор Бюргерса 525
— трансляции 503
Вероятностные закономерности 228
Вероятность 229–231, 233, 234
— априорная 231
— математическая 290
— рассеяния 332
—, теорема сложения 232
—, — умножения 232, 233
— термодинамическая 290
—, условие нормировки 233, 239
— условная 233
Вириальные коэффициенты 103, 377
Внутреннее давление 372
Возгонка 435
Волна де-Бройля 244
Время рассеяния атмосферы 280
— — — бесконечно разреженной 282
— релаксации 15
Вырождение полное 312
Вязкость (коэффициент) 334, 337

Газ Ван-дер-Ваальса 373
— и пар 384
Газы вырожденные 244, 316
— идеальные 33
— —, давление 191
— реальные 33
Гальванический элемент 149
— —, электродвижущая сила 150
Гидраты 477
Гравитационные волны 432
Гравитационный эффект 389
Градус 20
Группа симметрии 499
— — пространственная 499
— — точечная 499

Дальний порядок 524
Детандер 403–405
Дефекты кристаллической решетки 523
— — —, вакансии 523
— — —, внедрения 523
— — — макроскопические 523
— — — микроскопические 523
— — — термодинамически равновесные 523
— — — точечные 523
Деформация 526
Джоуль 59
Диаграмма состояния 382, 453, 492
Диаметр молекулы 369
Динамические законы 228
Динамическое отопление 120
— состояние 38
Дислокации 524
— винтовые 524
— краевые 524
Диффузионный поток 344
Диффузия 322
— взаимная 343
— концентрационная 343, 346, 348
Диэлектрическая проницаемость 367
Доска Гальтона 242
Дросселирование газа 82, 141

Естественные грани кристалла 517

Жидкий гелий I 468, 470
— — II 468–470

Жидкость перегретая 385
— переохлажденная 464

Закалка 528
Закон Авогадро 33, 184, 197
— Бойля–Мариотта 21, 33
— Вант Гоффа 484
— возрастания энтропии 128
— Гей-Люссака 25, 33, 184
— Генри 479
— Гесса 64
— Дальтона 34
— Джоуля 70
— кратных отношений 183
— кубов Дебая 320
— постоянного состава 183
— распределения 479
— — Больцмана 269
— — скоростей Максвелла 250
— Рауля 486
— рациональностей граней кристалла 518
— соответственных состояний 380
— Фика 344
Запас теплоты 61
Затвердевание 160
Зеркальная изомерия 501
Зеркальные изомеры 501

Изобара 45
Изображающее пространство 492
Изображающие точки 492
Изотерма 45
— критическая 378
Изотермы газа Ван-дер-Ваальса 377
— реального газа 381
Изотропные тела 297
Изохора 45
Инверсия 498
Интеграл Пуассона 249
Интенсивность пучка 328
Испарение 435, 455
Испытание 229

Калориметр 56
Калориметрическое тело 56
Калория 60
Камера Вильсона 464
Капиллярно-гравитационные волны 430
— — , фазовая скорость 432
Карно машина 95
— теорема 95
— — вторая 114
— цикл 94
Катеноид 429
Квазинейтральный газ 366
Квазиравновесный процесс 44
Квазистатический процесс 44
Кельвин (единица температуры) 24, 98
Кипение 455
Кислородная шкала физическая 34
— — химическая 34
Количество теплоты 57
— — , закон сохранения 61
— — приведенное 123
Компенсирующие процессы (компенсации) 89
Компонент 477, 489
Конвективная устойчивость 470
Конвекция 470
Конденсация 435
— обратная 496
Конденсированные тела 435
Контур Бюргерса 525
Концентрация 477
— массовая 477
— молярная 477
— объемная 477
Коэффициент диффузии 344, 348
— полезного действия 87
— рассеяния 332
— теплопередачи 181
— термодиффузии 351
Кратность уровня (вырожденная) 301
Кривая возгонки 452
— жидкости 493
— испарения 441, 452
— кристаллизации 435
— пара 493
— плавления 452
Кристаллические классы 515
— плоскости 516
— системы 510
Кристаллографические системы координат 516
Кристаллы 519
Критерии термодинамической устойчивости 152
Критическая точка 378, 388, 495
Критический коэффициент 379
— объем 378
Критическое давление 378
— состояние 378
Куб Браве 508

Ламинарное течение адиабатическое 81
Легирование 528

Линия винтовой дислокации 525
— краевой дислокации 525

Макроскопические параметры 39
— — внешние 40
— — внутренние 40
Макросостояние 39, 291
Масштабный фактор 528
Математическая теория теплопроводности 61
Математическое ожидание 236, 239
Международная практическая температурная шкала 31
Мениск 388
Метастабильные состояния 384
Метастабильная жидкость 457
Метод адиабатического размагничивания 406
— Клемана и Дезорма 76
— Клода 404
— термодинамических функций (потенциалов) 138, 144
— циклов 104, 138
Механический эквивалент теплоты 72
Микросостояние 38, 291
Миллеровские индексы 517
Мишень 328
Молекулярная масса 33
— физика 8
Молекулярно-кинетическая теория 8
Моль 33
Монокристаллы 520

Нагреватель 86
Наиболее плотная упаковка 522
Наклеп 528
Начало термодинамики второе 85
— — — , основной постулат 87
— — — , формулировка Клаузиуса 89
— — — , — Планка 88–90
— — — , — Томсона 88–90
— — общее 14
— — первое 43
— — третье 313
Независимые переменные 297
Непрерывность жидкого и газообразного состояния 386
Неравенство Клаузиуса 113, 118
Нулевые колебания 225

Обесценивание энергии 114, 121
Обобщенные координаты 203
— силы 49
— скорости 203
Оболочка адиабатическая 14, 50
— теплонепроводящая 14
— теплопроводящая 16
Общая теория теплоты 8
Однородность 515
Оловянная чума 465
Операции симметрии 498
Осмометр 483
Осмос 483
Осмотический шок 485
Осмотическое давление 483, 484
Основные единицы длины 516
Основные периоды 503
Ось симметрии 499
— — винтовая 513
— — зеркально-поворотная 499, 500
— — n-го порядка 499
Отклонение от среднего значения 237
Относительная частота события 235
Отражение в плоскости и точке 498
Ошибка 237
— , кривая Гаусса 243
— , нормальный закон Гаусса 243
— систематическая 236
— случайная 237
— средняя квадратичная отдельного измерения 237
Пар насыщенный 439
— — , давление 445
— — , теплоемкость 450
— ненасыщенный (перегретый) 436
— пересыщенный 384, 436
Парадокс Гиббса 134
Параллелепипед Браве 508
— приведенный 506
Параллельный перенос 498
Парообразование 435
Парциальное давление 34
Перпетуум мобиле второго рода 87
— — первого рода 59, 87
Пирометр 30
Плавление 435
Плазма 54
Пластинчатое состояние 408
Плоскость зеркального скольжения 513
— симметрии 499, 499
— — зеркально-поворотная 499
Плотность вероятности 239
— потока теплоты 162
Пневматическое огниво 50, 73
Поверхностно-активные вещества 413
Поверхностное натяжение 407–409

Поворот 498
Показатель преломления 367
Полевая частица 328
Поликристаллы 520
Полиморфизм 435
Полиморфные превращения 436
Политропа 74
— , показатель 74
Полупроницаемые перегородки 133, 482
Полярные молекулы 367
Постоянная Авогадро 198
— Больцмана 198
— Планка 225
— Сёзерленда 330
— Фарадея 151
Потенциал Леннарда–Джонса 368
Правило Джоуля и Коппа 221
— Дюлонга и Пти 221
— Максвелла 383, 439, 439
— рычага 385, 480
— фаз 489
Предел упругости (текучести) 526
Преобразование симметрии 498
— тождественное 498
Приведенная температура 380
Приведенное давление 380
Приведенный объем 380
Принцип детального равновесия 256
— Ле Шателье–Брауна 154
— неопределенностей Гейзенберга 243
— суперпозиции температур 174
Прицельное расстояние 329
Пробная частица 328
Пространство скоростей 240
Процесс адиабатический 73
— Джоуля–Томсона 69
— изобарный 45
— изотермический 45
— изохорный 45
— квазиравновесный 44
— квазистатический 44, 91, 92
— Клаузиуса 89
— круговой 48
— — (цикл) Карно 94
— необратимый 91
— обратимый 91
— — в узком смысле 91
— — — широком смысле 91
— политропический 74
— Томсона–Планка 89
Прочность на разрыв 527
Пузырьковая камера 464
Пучок 328

Работа макроскопическая 45, 50
— максимальная 148
— микроскопическая 57
— полезная 149
— элементарная 45
Рабочее тело 86
Равенство Клаузиуса 122
Равновесие динамическое 15
— механическое 16, 434
— тепловое 13, 16
— термическое 13, 16
— термодинамическое 13, 14
— фазовое 436
— химическое 16
Радиометр Крукса 358
Радиометрические силы 358
Радиометрический эффект 358
Разделение 351
— изотопов 352, 354, 358
Разделительная колонка 352
Распределение Бозе–Эйнштейна 308
— Больцмана 269, 296, 312
— Гиббса каноническое 305
— Максвелла–Больцмана 273, 304
— Ферми–Дирака 308
Расстекловывание 465
Раствор 476
— концентрированный 476
— крепкий 476
— насыщенный 477
— ненасыщенный 478
— пересыщенный 478
— слабый (разбавленный) 476
— твердый 481
— — типа внедрения 481
— — — замещения 481
Растворенное вещество 476
Растворимость 478
Растворитель 476
Реакция экзотермическая 64
— эндотермическая 64
Ректификация 494
Релаксация 15
Реперные точки 20, 26
Решетка базоцентрированная 511
— Браве 504
— гранецентрированная 510
— кристаллическая 503
— обратная 506
— объемноцентрированная 510
— примитивная 503
— простая 510, 511

Решетка
— пространственная 503
— сложная 508

Самодиффузия 343
Сверхвысокие температуры 198
Сверхпроводимость 468
Сверхтекучесть 469
Связь гомеополярная (ковалентная) 519
— ионная 519
— металлическая 519
Сегнетоэлектрики 468
Сжижение газов 401
«Сигара» 493
Силы валентные 366
— Ван-дер-Ваальса 367, 520
— дальнодействующие 371
— дипольно-ориентационные 367
— дисперсионные 367
— молекулярные 55, 366
— отталкивания 368
— притяжения 367
— химические 366
Симметрия 498
Система адиабатически изолированная 50
— бинарная 489
— в термостате 305
— двухкомпонентная 489
— дивариантная (бивариантная) 492
— замкнутая 14
— изолированная 14
— инвариантная (нонвариантная) 492
— моновариантная (унивариантная) 492
— однокомпонентная 489
— поливариантная 492
— простая 49
Скоростные (изображающие) точки 240
Скорость звука лапласова 79
— — ньютонова 79
— молекул 191
— — наиболее вероятная 252
— — средняя арифметическая 191
— — — квадратичная 191
— убегания 279
Смачивание и несмачивание 417, 418
Событие 229
— достоверное 229
— невозможное 229
— случайное 230
События единственно возможные 230
— независимые 234
— несовместимые 230
— , произведение 230
— противоположные 233
— равновероятностные 230
— , сумма 229
Сольваты 477
Соответственные состояния 380
Соотношение неопределенностей Гейзенберга 301
Соотношения Максвелла 138
— Эренфеста 469
Состояние динамическое 291
— термодинамическое 85
Сосуд Дьюара 14
Спай измерительный 29
— сравнения 29
Среднее значение 236
Средняя длина свободного пробега 323, 324, 327
— кривизна поверхности 420
Статистика Бозе–Эйнштейна 306, 310, 311
— Больцмана 302
— Ферми–Дирака 306, 310
Статистические независимые величины 293
Статистические величины 228
— закономерности 228
Статистический вес 290, 292
Статическая механика 10
Стационарные состояния 301
Степени свободы 203
— — замороженные 224
Степень диссоциации 40
— ионизации 40
Стереоизомеры 501
Столкновения 186
Сублимация 435
Сумма состояний 318
Сфера молекулярного действия 369
— ограждения 323

Температура 13, 14
— абсолютная 23
— — отрицательная 100
— абсолютного кипения 388
— Бойля 374
— вырождения 244
— кинетическая 197
— кипения 455
— критическая 378, 379, 388
— опорная 29

Температура
— смешения 480
— — верхняя 481
— — нижняя 481
— термодинамическая 26, 96, 98
— энергетическая 197
Температурная шкала 19
— — эмпирическая 22, 22
Температурные волны 175–178
— — , коэффициент затухания 177
— — , скорость 176
— точки 20
Температурный коэффициент давления 25, 38
— — объемного расширения 25, 37
— — сопротивления 28
Температуропроводность 163
Теорема Менье 429
— о знаках 157, 160
— — равномерном распределении кинетической энергии 203–205, 258
— Эйлера 420
Теория вероятностей 229
— теплоемкости квантовая твердых тел 221, 317
— — — — — , формула Эйнштейна 319
— — классическая, газов 212
— — — , твердых тел 220
Тепловая смерть Вселенной 132, 290
— теорема Нернста 313
— функция 63, 136
Тепловое движение 186
— скольжение 357
Тепловой резервуар 61
— эффект реакции 64, 476
Теплоемкость 65
— молярная 66, 221
— удельная 66
Теплообмен 57
Теплообменник 404
Теплопередача 180
Теплопроводность 162, 339
— , теорема единственности 169
Теплород 11
Теплосодержание 63, 136
Теплота возгонки 442
— испарения 442
— образования 64
— — поверхности пленки 414
— плавления 442
— растворения 476
— фазового превращения 442
Термисторы 28
Термическая диффузия (термодиффузия) 350
Термодинамика 8
— аксиоматическая 10
— статическая 10
— техническая 9
— феноменологическая (формальная) 10
— физическая 9
Термодинамическая шкала температур 97, 98
Термодинамические величины интенсивные 139
— — экстенсивные 139
— соотношения 85
Термодинамический потенциал 136, 139
Термодиффузионное отношение 351
Термометр 19
— газовый 22, 26
— жидкостный 27
— платиновый 28
— полупроводниковый 28
— сопротивления 27
— термопарный 29
Термометрическая величина 19
Термометрическое тело 19
Термопара 18
— платинородиевая 30
Термос 14
Термоскоп 17
Термостат 305
Термоэлектрический ток 18
Термоэлектронная эмиссия 265
Термоядерные реакции 199
Течение Кнудсена 359
— молекулярное 359
Точка Кюри 468
Трансляционная симметрия 503
Трансляция 498
Тройная точка 20, 452, 453

Убегающие молекулы 279
Углеродная шкала 34
Узловые линии 517
— плоскости 516
Узлы кристаллической решетки 503
Универсальная газовая постоянная 34
Уравнение адиабаты Пуассона 73, 218
— Бертло 377
— Ван-дер-Ваальса 373
— Гиббса–Гельмгольца 137, 148, 148

Уравнение Дитеричи 376
— Камерлинга-Оннеса 377
— Клапейрона 34
— Клапейрона–Клаузиуса 442
— Клаузиуса 377
— Майера 71
— Менделеева–Клапейрона 34
— состояния 33, 35
— — калориметрическое 68
— — каноническое 137
— — обобщенное 41
— — приведенное 380
— — термическое 68
— теплопроводности 164
Уровни энергии 301
— — кратные (вырожденные) 301
— — простые (невырожденные) 301

Фаза 382, 436
— , условие равновесия 435
Фазовое пространство 300
— равновесие 19
Фазовые превращения 435
— — второго рода 467
— — первого рода 467
— точки 300
Фазовый объем 300
Фён 474
Фермионы 306
Физическая кинетика 10
Флуктуации плотности 299
— энергии 295, 297
— энтропии 298
Флуктуационная гипотеза Больцмана 290
Флуктуация 39, 286, 292
— , среднеквадратичная 293
— , — относительная 293
— , средний квадрат 293
Формула Больцмана 289, 290
— Кнудсена 361
— Лапласа (поверхностное натяжение) 420
— — (скорость звука) 78
— Ньютона (скорость звука) 78
— Планка 318
— Пуазейля 342
— Сёзерленда 330
— Стирлинга 303
— Стокса 208
— Томсона (Кельвина) 459
— Эйнштейна (подвижность частицы) 346
Фотонный газ 193
— — , давление 193
Функции состояния 47
Функция распределения по скоростям 241, 245

Характеристическая температура 225, 226
Химический потенциал 139, 311–313
Холодильная машина 90
Холодильник 86

Центр симметрии 499, 500
Цикл 48
Число степеней свободы 203, 492

Шарик Плато 412
Шкала температур 19
— — идельно-газовая 21, 25
— — Международная практическая 31
— — термическая (Кельвина) 21, 26, 96
— — Цельсия 24

Эвтектика 497
Эвтектическая точка 497
Экспансионный метод 405
Электрическая поляризация 367
Электронвольт 198
Элементы симметрии 499
Энантиоморфизм 513
Энергия внутренняя 43, 52, 53
— нулевая 23, 225, 318
— поверхностная 55
— свободная 136, 139
— связанная 148
— тепловая 43
Энтальпия 63, 139
Энтропия 122, 123, 285
— абсолютная 314
— и вероятность 285
Эффект Джоуля–Томсона 69, 140
— — — дифференциальный 141, 395, 397
— — — — , кривая инверсии 397, 400
— — — — , температура инверсии 397
— — — интегральный 141, 398
— — — — , кривая инверсии 400
— — — — , температура инверсии 400
— — — отрицательный 396
— — — положительный 395
Эффективное сечение 328, 329
Эффузионный поток 353
Эффузия изотермическая 356
— разреженного газа 353
— тепловая 354

Явления переноса 334
Ячейка 503
— фазовая 300

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЕДИНИЦЫ И РАЗМЕРНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В СИ

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	связь с основными единицами СИ
Длина	**L**	**метр**	м	**Основная единица**
Площадь	L^2	квадратный метр °гектар	$м^2$ га	1 га $= 10^4$ $м^2$
Объем	L^3	кубический метр °литр	$м^3$ л	1 л $= 10^{-3}$ $м^3$
Плоский угол		радиан	рад	*Дополнительная единица*
Телесный угол	—	стерадиан	ср	*Дополнительная единица*
Время	**T**	**секунда**	**с**	**Основная единица**
Скорость	LT^{-1}	метр в секунду	м/с	
Ускорение	LT^{-2}	метр в секунду в квадрате	$м/с^2$	
Угловая скорость	T^{-1}	радиан в секунду	рад/с	1 рад/с $= 1$ $с^{-1}$
Угловое ускорение	T^{-2}	радиан на секунду в квадрате	$рад/с^2$	1 $рад/с^2 = 1$ $с^{-2}$
Частота периодического процесса	T^{-1}	герц	Гц	1 Гц $= 1$ $с^{-1}$
Частота вращения	T^{-1}	секунда в минус первой степени	$с^{-1}$	
Масса	**M**	**килограмм**	**кг**	**Основная единица**
Плотность	$L^{-3}M$	килограмм на кубический метр	$кг/м^3$	

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	связь с основными единицами СИ
Удельный объем	L^3M^{-1}	килограмм на кубический метр	м^3/кг	
Массовый расход	MT^{-1}	килограмм в секунду	кг/с	
Объемный расход	L^3T^{-1}	кубический метр в секунду	м^3/с	
Сила	LMT^{-2}	ньютон	Н	1 Н = 1 кг · м · с$^{-2}$
Давление	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Па	1 Па = 1 Н/м^2 = 1 м$^{-1}$ · кг · с$^{-2}$
Жесткость	MT^{-2}	ньютон на метр	Н/м	1 Н/м = 1 кг · с$^{-2}$
Напряжение (механическое)	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Па	1 Па = 1 Н/м^2 = 1 м$^{-1}$ · кг · с$^{-2}$
Динамическая вязкость	$L^{-1}MT^{-1}$	паскаль-секунда	Па · с	1 Па · с = 1 м$^{-1}$ · кг · с$^{-1}$
Кинематическая вязкость	L^2T^{-1}	квадратный метр в секунду	м^2/с	
Поверхностное натяжение	MT^{-2}	ньютон на метр	Н/м	1 Н/м = 1 кг · с$^{-2}$
Импульс	LMT^{-1}	килограмм-метр в секунду	кг · м/с	
Момент силы	L^2MT^{-2}	ньютон-метр	Н · м	1 Н · м = 1 м^2 · кг · с$^{-2}$
Момент импульса	L^2MT^{-1}	килограмм-метр в квадрате в секунду	кг · м^2/с	
Момент инерции	L^2M	килограмм-метр в квадрате	кг · м^2	
Работа, энергия	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж	1 Дж = 1 Н · м = 1 м^2 · кг · с$^{-2}$
Мощность, поток энергии	L^2MT^{-3}	ватт	Вт	1 Вт = 1 Дж/с = 1 м^2 · кг · с$^{-3}$
Температура (термодинамическая)	Θ	**кельвин**	**К**	**Основная единица**

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	связь с основными единицами СИ
Температурный коэффициент	Θ^{-1}	кельвин в минус первой степени	$К^{-1}$	
Температурный градиент	$L^{-1}\Theta$	кельвин на метр	К/м	
Количество вещества	**N**	**моль**	**моль**	**Основная единица**
Молярная масса	MN^{-1}	килограмм на моль	кг/моль	
Молярный объем	L^3N^{-1}	кубический метр на моль	$м^3$/моль	
Количество теплоты (теплота)	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж	$1\ Дж = 1\ Н \cdot м = 1\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Удельная теплота	L^2T^{-2}	джоуль на килограмм	Дж/кг	$1 Дж/кг = 1 м^2 \cdot с^{-2}$
Молярная теплота	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	Дж/моль	$1\ Дж/моль = 1\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot моль^{-1}$
Теплоемкость, энтропия	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$	джоуль на кельвин	Дж/К	$1\ Дж/К = 1\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot К^{-1}$
Удельная теплоемкость, удельная энтропия	$L^2T^{-2}\Theta^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг · К)	$1\ Дж/(кг \cdot К) = 1 \cdot м^2 \cdot с^{-2} \cdot К^{-1}$
Молярная теплоемкость, молярная энтропия	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}N^{-1}$	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)	$1\ Дж/(моль \cdot К) = 1\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot К^{-1} \cdot моль^{-1}$
Тепловой поток	L^2MT^{-3}	ватт	Вт	$1\ Вт = 1\ Дж/с = 1\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-3}$
Плотность теплового потока	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	$Вт/м^2$	$1\ Вт/м^2 = кг \cdot с^{-3}$
Теплопроводность	$LMT^{-3}\Theta^{-1}$	ватт на метр-кельвин	Вт/(м · К)	$1\ Вт/(м \cdot К) = 1\ м \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot К^{-1}$
Коэффициент теплопередачи	$MT^{-3}\Theta^{-1}$	ватт на квадратный метр-кельвин	$Вт/(м^2 \cdot К)$	$1\ Вт/(м^2 \cdot К) = 1\ кг \cdot с^{-3} \cdot К^{-1}$

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	связь с основными единицами СИ
Концентрация (плотность числа частиц)	L^{-3}	метр в минус третьей степени	$м^{-3}$	
Молярная концентрация	$L^{-3}N$	моль на кубический метр	моль/$м^3$	
Коэффициент диффузии	L^2T^{-1}	квадратный метр на секунду	$м^2$/с	
Сила электрического тока	**I**	**ампер**	**А**	**Основная единица**
Плотность электрического тока	$L^{-2}I$	ампер на квадратный метр	А/$м^2$	
Количество электричества (электрический заряд)	TI	кулон	Кл	1 Кл = 1 с · А
Поверхностная плотность электрического заряда	$L^{-2}TI$	кулон на квадратный метр	Кл/$м^2$	1 Кл/$м^2$ = 1 $м^{-2}$с · А
Пространственная плотность электрического заряда	$L^{-3}TI$	кулон на кубический метр	Кл/$м^3$	1 Кл/$м^3$ = 1 $м^{-3}$ · с · А
Электрическое напряжение, электрический потенциал, разность электрических потенциалов, электродвижущая сила	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	В	1 В = 1 Вт/А = 1 $м^2$ · кг · $с^{-3}$ · $А^{-1}$
Напряженность электрического поля	$LMT^{-3}I^{-1}$	вольт на метр	В/м	1 В/м = 1 Вт/(А · м) = = 1 м · кг · $с^{-3}$ · $А^{-1}$
Электрическое сопротивление	$L^2MT^{-3}I^{-2}$	ом	Ом	1 Ом = 1 В/А = 1 $м^2$ · кг · $с^{-3}$ · $А^{-2}$
Удельное электрическое сопротивление	$L^3MT^{-3}I^{-2}$	ом · метр	Ом · м	1 Ом · м = 1 $м^3$ · кг · c^{-3} · $А^{-2}$

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	связь с основными единицами СИ
Электрическая проводимость	$L^{-2}M^{-1}T^{3}I^{2}$	сименс	См	1 См = 1 $Ом^{-1}$ = = 1 $м^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^{3} \cdot А^{2}$
Удельная электрическая проводимость	$L^{-3}M^{-1}T^{3}I^{2}$	сименс на метр	См/м	1 См/м = 1 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ = = 1 $м^{-3} \cdot кг^{-1} \cdot с^{3} \cdot А^{2}$
Электрическая емкость	$L^{-2}M^{-1}T^{4}I^{2}$	фарад	Ф	1 Ф = 1 Кл/В = = 1 $м^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^{4} \cdot А^{2}$
Электрическая постоянная, абсолютная диэлектрическая проницаемость	$L^{-3}M^{-1}T^{4}I^{2}$	фарад на метр	Ф/м	1 Ф/м = 1 $м^{-3} \cdot кг^{-1} \cdot с^{4} \cdot А^{2}$
Поток электрического смещения	TI	кулон	Кл	1 Кл = 1 с · А
Электрическое смещение	$L^{-2}TI$	кулон на квадратный метр	Кл/$м^{2}$	1 Кл/$м^{2}$ = 1 $м^{-2} \cdot с \cdot А$
Магнитный поток (поток магнитной индукции)	$L^{2}MT^{-2}I^{-1}$	вебер	Вб	1 Вб = 1 В · с = 1 Тл · $м^{2}$ = = 1 $м^{2} \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-1}$
Магнитная индукция (плотность магнитного потока)	$MT^{-2}I^{-1}$	тесла	Тл	1 Тл = 1 В · с/$м^{2}$ = = 1 Вб/$м^{2}$ = 1 $кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-1}$
Индуктивность	$L^{2}MT^{-2}I^{-2}$	генри	Гн	1 Гн = 1 $м^{2} \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-2}$
Магнитная постоянная, абсолютная магнитная проницаемость	$LMT^{-2}I^{-2}$	генри на метр	Гн/м	1 Гн/м = 1 $м \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-2}$
Напряженность магнитного поля	$L^{-1}I$	ампер на метр	А/м	
Энергия излучения	$L^{2}MT^{-2}$	джоуль	Дж	1 Дж = 1 $м^{2} \cdot кг \cdot с^{-2}$
Мощность излучения (поток излучения)	$L^{2}MT^{-3}$	ватт	Вт	1 Вт = 1 Дж / с = 1 $м^{2} \cdot кг \cdot с^{-3}$

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	связь с основными единицами СИ
Интенсивность излучения (плотность потока излучения)	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	Вт/м^2	1 Вт/м$^2 = 1$ кг $\cdot$ с$^{-3}$
Поток частиц	T^{-1}	секунда в минус первой степени	с$^{-1}$	
Плотность потока частиц	$L^{-2}T^{-1}$	секунда в минус первой степени на метр в минус второй степени	с$^{-1} \cdot$ м$^{-2}$	
Сила света	**J**	**кандела**	**кд**	**Основная единица**
Световой поток	J	люмен	лм	1 лм $= 1$ кд $\cdot$ ср
Световая энергия	TJ	люмен-секунда	лм $\cdot$ с	1 лм $\cdot$ с $= 1$ с $\cdot$ кд $\cdot$ ср
Светимость	$L^{-2}J$	люмен на квадратный метр	лм/м^2	1 лм/м$^2 = 1$ м$^{-2} \cdot$ кд $\cdot$ ср
Освещенность	$L^{-2}J$	люкс	лк	1 лк $= 1$ лм/м$^2 = 1$ м$^{-2} \cdot$ кд $\cdot$ ср
Яркость	$L^{-2}J$	кандела на квадратный метр	кд/м^2	
Оптическая сила	L^{-1}	°диоптрия	дптр	1 дптр $= 1$ м$^{-1}$
Энергетическая сила (сила излучения)	L^2MT^{-3}	ватт на стерадиан	Вт/ср	1 Вт/ср $= 1$ м$^2 \cdot$ кг $\cdot$ с$^{-3} \cdot$ ср$^{-1}$
Энергетическая светимость (излучательность)	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	Вт/м^2	1 Вт/м$^2 = 1$ кг $\cdot$ с$^{-3}$
Энергетическая освещенность (облученность)	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	Вт/м^2	1 Вт/м$^2 = 1$ кг $\cdot$ с$^{-3}$
Энергетическая яркость (лучистость)	MT^{-3}	ватт на стерадиан-квадратный метр	Вт/(ср $\cdot$ м^2)	1 Вт/(ср $\cdot$ м^2) $= 1 \cdot$ кг $\cdot$ с$^{-3} \cdot$ ср$^{-1}$

Учебное издание

СИВУХИН Дмитрий Васильевич

ОБЩИЙ КУРС ФИЗИКИ

Том II

ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Редактор *Д.А. Миртова*
Оригинал-макет: *Д.В. Горбачев*
Оформление переплета: *А.А. Логунов*

ЛР №071930 от 06.07.99. Подписано в печать 12.05.05.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 34. Уч.-изд. л. 39,9. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 5-9221-0601-5

9 785922 106016